

Veröffentlichung aus dem Institut für Bodenkunde und Standortslehre
der Forstlichen Forschungsanstalt München
Direktor: Prof. Dr. W. Laatsch

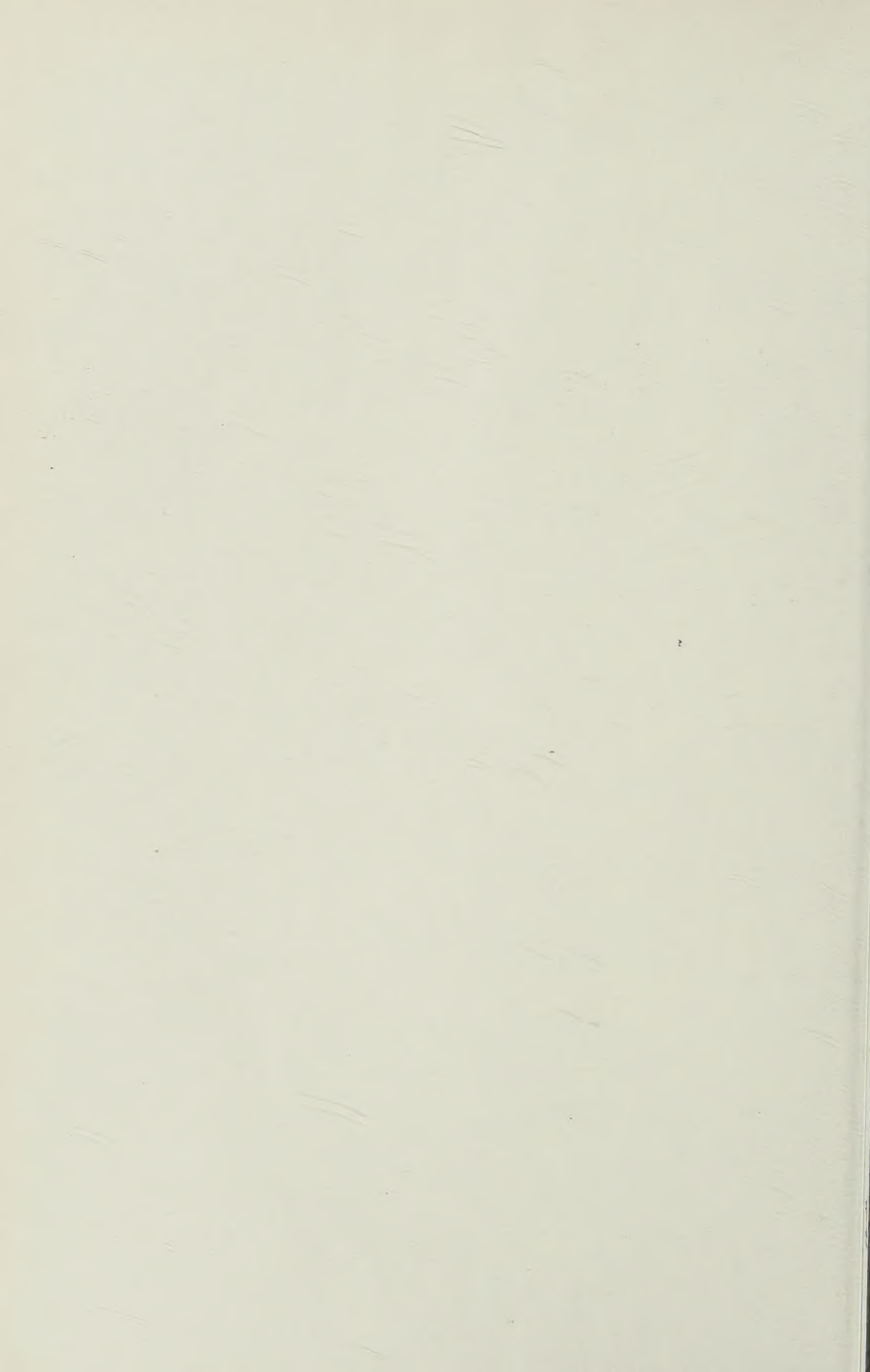
**Bindung und Verteilung des Phosphors
in Böden der
Bayerischen Moränenlandschaft**

Walter Madl

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Bindung und Verteilung des Phosphors
in Böden der
Bayerischen Moränenlandschaft

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Walter Madl
aus
Deggendorf in Niederbayern
im Sommersemester
1960

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. LAATSCH
2. Berichterstatter: Professor Dr. K. MÄGDEFRAU

Tag der mündlichen Prüfung: ~~25.~~/26. 7. 1960

27.



Inhalt

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Probestandorte</u>	5
2.1. Auswahl der Probestandorte	5
2.2. Die Probestandorte und ihre Bodenprofile ..	5
3. <u>Probenahme und Methoden</u>	11
3.1. Probenahme	11
3.1.1. Entnahme der Bodenproben und ihre Verarbeitung	11
3.1.2. Entnahme der Nadelproben und ihre Verarbeitung	11
3.2. Statistische Methoden	12
3.2.1. Abschätzung von Streuungen	12
3.2.2. Beurteilung von Zusammenhängen	14
3.3. Bodenphysikalische Untersuchungsmethoden ..	16
3.3.1. Bestimmung des Volumengewichtes	16
3.3.1.1. Bestimmung des Volumenge- wichtes in Mineralbodenho- rizonten	16
3.3.1.2. Bestimmung des Volumenge- wichtes in Auflagehorizon- ten	17
3.3.2. Bestimmung des Feinerdegehaltes	17
3.4. Chemische Untersuchungsmethoden	17
3.4.1. pH-Messung	17
3.4.2. C _{org} -Bestimmung	18
3.4.3. N _{ges} -Bestimmung	19
3.4.4. Bestimmung der fixierten Ammoniumio- nen	20
3.4.5. P _{ges} -Bestimmung	22
3. 3.4.5.1. P _{ges} -Bestimmung in Bodenpro- ben	22
3.4.5.2. P _{ges} -Bestimmung und Nadel- proben	23

3.4.5.3. Vergleich der Veraschungs- und Schmelzaufschlußmethoden der P_{ges} -Bestimmung	23
3.4.6. P_{org} -Bestimmung	24
3.4.7. P_{anorg} -Fraktionierung	25
3.4.8. Eisenschnellbestimmung	28
4. <u>Methodische Untersuchungen zur Fraktionierung des anorganischen Bodenphosphors nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON</u>	29
4.1. P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M. L.JACKSON	29
4.1.1. Beschreibung der Methode der P_{anorg} -Fraktionierung	29
4.1.2. Chemische Reaktionen der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C. CHANG u. M.L.JACKSON	32
4.1.3. Zur Trennung von Aluminium- und Eisenphosphat durch alkalische NH_4F -Lösung nach C.V.FIFE	33
4.2. Nebenreaktionen als Fehlerquelle bei der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L. JACKSON	33
4.2.1. Test der Methode der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON	34
4.2.2. Diskussion der Nebenreaktionen bei der Extraktion nach S.C.CHANG u. M. L.JACKSON	36
4.2.2.1. P-Verschiebungen zwischen den P_{anorg} -Fraktionen	38
4.2.2.2. P-Verlust während der P_{anorg} -Fraktionierung	43
4.2.2.3. Zusammenfassung	44
4.3. Verbesserung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON	44
4.3.1. Diskussion der Möglichkeiten zur Verbesserung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON	44
4.3.2. Abänderung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON	46
4.3.3. Überprüfung der von uns abgeänderten P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON	47

4.3.3.1. Zeitkurven der Extraktion.....	48
4.3.3.2. Vergleich der P_{anorg} -Fraktionierung nach der abgeänderten Methode mit der nach der Originalvorschrift	48
4.3.3.3. Schlußfolgerung	54
5. <u>Untersuchungen zur P-Mineralisierung im Brutversuch</u>	56
5.1. Die P-Mineralisierung und ihre Bedeutung für die Ernährung der Pflanze	56
5.2. Zur Bestimmung der P-Mineralisierung im Brutversuch	57
5.3. Auswahl einer geeigneten P-Bestimmungsmethode	58
5.4. Überprüfung der P-Bestimmungsmethode nach I. BERENBLUM u. E.CHAIN	61
5.5. Orientierender Brutversuch	63
5.5.1. Durchführung der Brutversuche	63
5.5.2. Ergebnisse der Brutversuche	64
5.6. Zusammenfassung	68
6. <u>Ergebnisse der P_{anorg}-Fraktionierung</u>	
6.1. Verteilung des extrahierbaren anorganischen Phosphors (extr. P_{anorg}) auf die einzelnen Bindungsformen innerhalb der Bodenprofile	79
6.2. Beziehungen zwischen pH, P_{Ca} -Anteil und fr. P_{Al+Fe} -Anteil	79
6.2.1. Die korrelativen Zusammenhänge zwischen den Variablen pH, P_{Ca} -Anteil und fr. P_{Al+Fe} -Anteil.....	79
6.2.2. Die kausale Erklärung des Zusammenhanges zwischen den Variablen pH, P_{Ca} -Anteil und fr. P_{Al+Fe} -Anteil.....	84
6.3. Die pH-Abhängigkeit des Verteilungsquotienten v ppm fr. P_{Al+Fe} : ppm P_{Ca}	86
6.3.1. Der korrelative Zusammenhang zwischen pH und Verteilungsquotient v ppm fr. P_{Al+Fe} : ppm P_{Ca}	86
6.3.2. Die kausale Erklärung des Zusammenhanges zwischen pH und Verteilungsquotient v ppm fr. P_{Al+Fe} : ppm P_{Ca}	89
6.4. Zusammenhang zwischen pH und eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteil	93

	Seite
6.5. Zusammenhang zwischen red.sol.P _{Fe} -Anteil und Eisenhydroxydgehalt	94
6.6. Der nicht extrahierbare anorganische Phos- phor	96
6.7. Pflanzenverfügbarkeit der P _{anorg} -Fraktionen	97
7. <u>Die P_{ges}-, P_{anorg}- und P_{org}-Konzentrationen der Feinerde in den einzelnen Bodenprofilen</u>	101
8. <u>Umrechnung von Elementkonzentrationen auf Element- mengen im Bodenraum</u>	112
8.1. Zur Interpretation der Elementmengen	112
8.2. Verteilung von Gewichtsprozent Feinerde, Vo- lumengewicht und Feinerdemengen im Boden	112
8.3. Fehler der Umrechnung von Elementkonzentratio- nen auf Elementmengen im Bodenraum	115
9. <u>Die C_{org}-, N_{ges}-, N_{org}-, P_{ges}- und P_{org}-Vorräte der einzelnen Böden</u>	119
9.1. Verteilung der C _{org} -, N _{ges} -, N _{org} -, P _{ges} - P _{org} -Vorräte im Boden.....	119
9.2. Die Anreicherung von P _{org} im Unterboden	130
9.3. Akkumulation von P _{org} im Boden	134
9.3.1. Die Größe der P _{org} -Vorräte und die Bedin- gungen ihrer Akkumulation	134
9.3.2. Zusammenhang zwischen P _{org} -Vorräten im Boden einerseits und P _{ges} -, extr.P _{anorg} - und P _{Al+Fe+Ca} -Vorräten andererseits...	134
9.4. Akkumulation von N _{ges} , N _{org} und NH ₄ fix im Boden	137
9.4.1. Die N _{ges} -Akkumulation, das Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen N-Einnah- men und N-Verlusten des Bodens	137
9.4.2. Größe der akkumulierten N _{ges} -, N _{org} - und NH ₄ fix-N-Vorräte im Boden	139
9.4.3. Zur Ermittlung der N _{org} -Vorräte	140
9.4.4. Das fixierte Ammonium im Boden	142
9.4.4.1. Verteilung des fixierten Ammo- niums innerhalb des Bodenpro- files	142

	Seite
9.4.4.2. Zusammenhang zwischen fixierten $\text{NH}_4\text{-N}$ - und N_{ges} -Mengen im Boden	146
9.4.4.3. Biologische Ausnutzbarkeit der fixierten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Vorräte..	147
9.4.5. Zusammenhang zwischen den N_{ges} -Vorräten im Boden einerseits und den P_{ges} -, extr. P_{anorg} - und $\text{P}_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorräten andererseits	148
9.5. Zusammenhänge zwischen den C_{org} -, N_{ges} - und P_{org} -Vorräten im Boden	150
9.6. Zur Mineralisierung von C_{org} , N_{org} und P_{org} ..	153
10. <u>Die anorganisch gebundenen P-Vorräte der Böden</u>	157
11. <u>Ergebnisse der Nadelanalysen</u>	160
11.1. N- und P-Ernährung der Fichten auf den Versuchstandorten	160
11.2. Standortsstreuung und jährliche Streuung der N- und P-Konzentrationen in den Fichtennadeln ..	162
12. <u>Zusammenfassung</u>	164
13. <u>Literaturverzeichnis</u>	166

Verwendete Abkürzungen:

P_{ges}	= Gesamtphosphor
P_{org}	= organisch gebundener Phosphor
P_{anorg}	= anorganisch gebundener Phosphor
$extr.P_{anorg}$	= bei der Fraktionierung extrahierbarer anorganisch gebundener Phosphor
$n.extr.P_{anorg}$	= bei der Fraktionierung nicht extrahierbarer anorganisch gebundener Phosphor
P_{Al}	= Aluminiumphosphat-Phosphor
P_{Fe}	= Eisenphosphat-Phosphor
P_{Ca}	= Calciumphosphat-Phosphor
$red.sol.P_{Fe}$	= unter reduzierenden Bedingungen löslicher Eisenphosphat-Phosphor
$occl.P_{Al}$	= eingeschlossener Aluminiumphosphat-Phosphor
$fr.P_{Al+Fe}$	= freier Sesquioxiddphosphat-Phosphor, d.h. $P_{Al} + P_{Fe}$
$eingeschl.P_{Al+Fe}$	= eingeschlossener Sesquioxiddphosphat-Phosphor, d.h. $red.sol.P_{Fe} + occl.P_{Al}$
$P_{Al+Fe+Ca}$	= freier Sesquioxiddphosphat-Phosphor und Calciumphosphat-Phosphor, d.h. $P_{Al} + P_{Fe} + P_{Ca}$
N_{ges}	= Gesamtstickstoff
N_{org}	= organisch gebundener Stickstoff
N_{min}	= Mineralstickstoff, d.h. $NH_3-N + NO_3-N$
$NH_4 \text{ fix}^{-N}$	= fixierter Ammoniumstickstoff
C_{org}	= organisch gebundener Kohlenstoff

1. Einleitung

Der Phosphorkreislauf im Walde sei anhand der Figur 1 kurz umrissen.

Im unverwitterten Ausgangsmaterial der Bodenbildung ist der überwiegende Teil des Phosphors Apatitphosphor. Die Apatite liegen im Gesteinsgefüge frei (Fig.1, Ziff.(1)) oder aber im Innern von Silikaten eingeschlossen (2) vor. Wenn im Ablauf der Bodenbildung der pH-Wert sinkt, wird der freie Apatit zunehmend instabil und löst sich auf. Doch steigt dadurch die Phosphationenkonzentration der Bodenlösung kaum an, da das gelöste Phosphat durch Al- und Fe-Ionen laufend wieder ausgefällt wird. Die Sesquioxiddphosphate können an silikatischen Tonmineralen (3a), an sonstigen Mineraloberflächen, an Al- und Fe-Hydroxyden oder in der freien Bodenlösung (4) ausgefällt sein. Im Ablauf der Bodenbildung werden Sesquioxiddphosphate auch durch Fe-Hydroxyde eingehüllt (5).

Der anorganisch gebundene Phosphor des Bodens ist nicht nur in diesen Phosphaten, sondern auch in Form einzelner Phosphationen an Kolloidoberflächen austauschbar gebunden. Amphotere organo-mineralische Gele () und Tonminerale () halten Phosphationen im Austausch gegen OH-Ionen an ihren Oberflächen fest (6). Es ist allerdings meist schwer zu entscheiden ob die Sorption von Phosphationen an Tonmineralen noch ein echter Anionenaustausch ist oder ob sie auf der Fällung von Sesquioxiddphosphaten (3a) oder, bei hohem Ca-Sättigungsgrad, von Ca-Phosphaten (3b) beruht. Das an amphoteren Gelen austauschbar gebundene Phosphation kann ebenfalls eine festere Bindung eingehen. Aus Studien mit ^{32}P wissen wir, daß zwischen austauschbarer Bindung und Chemosorption ein gleitender Übergang besteht. Auf jeden Fall machen aber die durch reinen Anionenaustausch gebundenen Phosphationen nur einen verschwindenden Bruchteil selbst der verfügbaren anorganischen P-Reserven aus. Bei

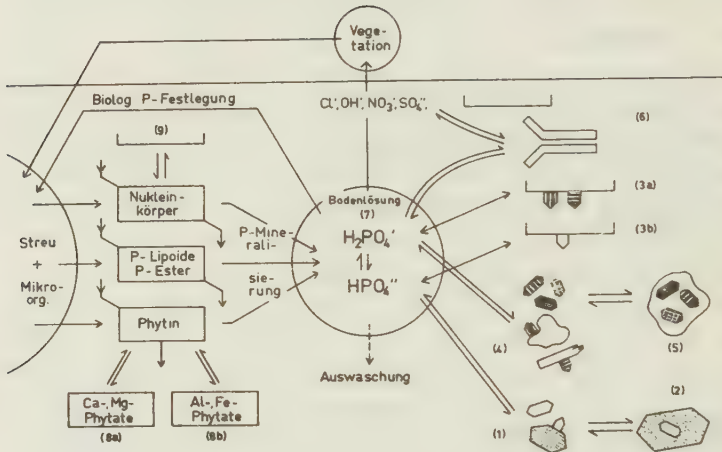


Fig.1: Der Phosphorkreislauf im Walde

▨ Al-Phosphat

▨ Fe-Phosphat

◻ Ca-Phosphat

(weitere Erläuterungen im Text)

unseren Untersuchungen wurden sie deshalb nicht berücksichtigt.

Mit den austauschbaren Phosphationen und den freien oder an Oberflächen ausgefällten Phosphaten stehen die Phosphationen der Bodenlösung (7) im Gleichgewicht. Unter pH 6 liegen die Phosphationen überwiegend als $H_2PO_4^-$ -Ionen, über pH 8 als HPO_4^{2-} -Ionen vor. In die Phosphatlösungsgleichgewichte des Bodens greift die Pflanze ein, denn zur Deckung ihres P-Bedarfes nimmt sie fast ausschließlich Phosphationen

aus der Bodenlösung auf. P-Entzug durch Aufnahme organischer Phosphorverbindungen und durch Kontaktaustausch spielt nur eine untergeordnete Rolle. Der in den Pflanzen organisch gebundene Phosphor gelangt mit den Vegetationsrückständen wieder in den P-Kreislauf des Bodens zurück. Ein Teil wird durch Mikroorganismen mineralisiert, der Rest als schwer zersetzbar (8 u. 9) im Boden angehäuft. Bisher wurden im Boden vor allem Phytin und seine Salze, Phytinderivate und Nukleinsäure nachgewiesen. Phytin wird je nach Bodenreaktion als Ca- und Mg- Phytat (8a) oder als Al- und Fe-Phytat (8b) ausgefällt. Nukleinkörper werden durch Festlegung an Tonmineralien stabilisiert (9).

Dieser kurze Überblick zeigt die möglichen Reaktionen des P-Kreislaufes im Boden, oder besser in einem Bodenhorizont, denn wir könnten für jeden Horizont eines beliebigen Profils einen P-Kreislauf zeichnen, in dem die wahrscheinliche Häufigkeit der einzelnen Reaktionen durch unterschiedliche Stärke der Reaktionspfeile zum Ausdruck gebracht ist. In welchem Maße die einzelnen Reaktionen tatsächlich realisiert sind, hängt von dem Entwicklungszustand des Profils ab. Die Bodenbildung führt zur Auflösung von Ca-Phosphaten, zur Fällung von freien und eingeschlossenen Sesquioxiddiphosphaten, zur Anhäufung organisch gebundenen Phosphors und zur Verlagerung von anorganisch und organisch gebundenem Phosphor. In der Bindung und Verteilung des Phosphors spiegelt sich die Bodenentwicklung wider.

Die vorliegende Untersuchung verfolgte zwei Ziele. Einmal galt es, die Abhängigkeit der P-Bindung und -Verteilung von der Horizontausbildung bayerischer Moränenböden zu studieren. Zum andern hofften wir, einen Einblick in die Dynamik des P-Kreislaufes zu gewinnen.

Um die zweite Teilfrage befriedigend lösen zu können, war die Beschränkung auf wenige Profile notwendig. Die Wahl fiel auf 15 Bodentesserae*) unter Fichtenreinbeständen und umfaßt

*) Bodentesserae sind nach H.JENNY (1958) kleinste, zur Probenahme geeignete dreidimensionale Ausschnitte aus der Pedosphäre.

folgende Bodentypen: Pseudogley, Pseudogley-Stagnogley, Braunerde, zweischichtige Braunerde, Podsolbraunerde und Parabraunerde.

In diesen 15 Böden wurde die Verteilung und Bindung des Phosphors studiert. Die P-Fraktionierung beschränkte sich auf den Gehalt an organisch und anorganisch gebundenem Phosphor und auf die Unterteilung des anorganischen Phosphors in die 5 Bindungstypen: Al-Phosphat, Fe-Phosphat, Ca-Phosphat, unter reduzierenden Bedingungen lösliches Fe-Phosphat und eingeschlossenes Al-Phosphat. Eine Fraktionierung des organischen Phosphors erschien nicht zweckmäßig. Dafür bemühten wir uns, die Verteilung des organisch gebundenen Phosphors vor dem Hintergrund der C- und N- Verteilung herauszuarbeiten. Die Fraktionierung des anorganisch gebundenen Phosphors erlaubt, die potentiell verfügbaren P-Reserven des Bodens näher einzuengen. Über die P-Nachlieferung aus der organischen Phase sollten Brutversuche Aufschluß geben.

Die P_{anorg} -Fraktionierung und die Ermittlung der P-Mineralisierung im Brutversuch hatten methodische Vorarbeiten zur Voraussetzung. Sie führten zur Verbesserung der Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON (1957a). Die Technik und Auswertung des Brutversuches bedarf jedoch dringend einer weiteren Bearbeitung.

Nadelanalysen, die in den Jahren 1957 und 1958 durchgeführt wurden, gaben Einblick in den Ernährungszustand der Fichten und sollten Aufschluß über etwaige Beziehungen zwischen den Vorräten an extrahierbarem Phosphat einerseits und der P-Ernährung der Bestände andererseits geben.

Herrn Prof.Dr.W.Laatsch, Vorstand des Instituts für Bodenkunde und Standortlehre der Forstlichen Forschungsanstalt München, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete Interesse und Wohlwollen, das er ihrer Durchführung entgegenbrachte, zu großem Dank verpflichtet. Für wertvolle Diskussionen bin ich auch den anderen Herren des Instituts besonders dankbar.

2. Probestandorte

2.1. Auswahl der Probestandorte

Die 15 zur Untersuchung herangezogenen Standorte können als repräsentativ für großräumig auftretende Standortseinheiten gelten. Ihre Lage ist aus Fig. 2 ersichtlich. Alle Standorte sind mit reiner Fichte - meist im Baumholzalter - bestockt. Die Probeflächen sind eben oder höchstens schwach geneigt, ihre Größe betrug im Durchschnitt 500 - 1 000 m².



Fig. 2: Lage der Probeflächen

2.2. Die Probestandorte und ihre Bodenprofile

Über Bestand und Standort unterrichtet Tabelle 1. Die Angaben über die Forstorte und Bestände sind den Bestandsbeschreibungen des laufenden Forsteinrichtungswerkes, die Klimadaten dem von K. KNOCH (1952) herausgegebenen Klimatlas von Bayern entnommen.

Tabelle 2 gibt über die Böden der Versuchsstandorte Auskunft. In ihr sollen die Bodentypenbezeichnungen nur eine Vorstellung vom Profilbild vermitteln. Eine streng verbindliche Bodentypenangabe stellen sie nicht dar, denn zur genauen Identifizierung einiger Typen - z.B. der Parabraunerde - wären spezielle Analysen erforderlich. In Tabelle 2 wurden die Bodenprofile, ebenso wie in der späteren Diskussion der Ergebnisse zu drei Gruppen zusammengefaßt.

Tab.1: Die Probestandorte und ihre Bestände

Forstamt	Forstort	Bestand		Standort		
		Mittl. Bonität Alter		Höhe über NN	Tempe- ratur (Jahr)	Nieder- schläge (Jahr)
Betzigau	V 21 a ₄	70	II.5 V.	940	6-7	1200 -1300
Kaufbeu- ren I	VII 3 a ₃	61	I.0 V.	825	6-7	1100 -1200
Schongau	IV 15 a ₃	60	II.0 W.	755	6-7	1000 -1100
Dießen	XVI 9 f ₃	65	I.5 W	700	7-8	900 -950
Kaufbeu- ren III	X 1 a ₂	64	I.5 V.	835	6-7	1100 -1200
Landsberg I	VI 3 a ₂	52	II.5 W	680	7-8	950 -1000
Sachsen- ried I	V 4 d ₂	75	II.0 V	815	6-7	1200 -1300
Traunstein	II 2 a ₁	84	IV.0 W.	575	7-8	1400 -1600
Wasserburg	VIII 1 a	51	I.0 W.	500	7-8	900 -950
Wolfrats- hausen	V 5 a	68	I.5 W.	680	6-7	1100 -1200
Grönenbach	VII 4 d	69	I.6 V.	755	6-7	1100 -1200
Starnberg	II 2a	53	I.0 W.	590	7-8	950 -1000
Landsberg II	VII 5 c ₂	82	II.5 W.	710	7-8	950 -1000
Sachsen- ried II	V 4 a ₁	62	I.8 V.	800	6-7	1200 -1300
Kaufbeu- ren II	IX 7 a ₂	82	I.5 W.	835	6-7	1100 -1200

Tab.2: Die Böden der Probestandorte

Standort	Bodentyp	Humusform	Ausgangsmaterial
Betzigau	Pseudogley	mo Mu	Würm-Grundmoräne
Kaufbeuren I	Pseudogley	mo Mu	Lößlehm über Rißmoräne
Schongau	Pseudogley	mo Mu	Würm-Grundmoräne
Dießen	Pseudogley-Stagnogley	mo Mu	Würm-Grundmoräne
Kaufbeuren III	zweischichtige Braunerde	Mo	überdeckte Würm-endmoräne
Landsberg I	zweischichtige Braunerde	mo Mu	überdeckte Würm-endmoräne
Sachsenried I	zweischichtige Braunerde	Mu	überdeckte Würm-endmoräne
Traunstein	zweischichtige Braunerde	Mo	überdeckte Riß-endmoräne
Wasserburg	zweischichtige Braunerde	rohh Mo	überdeckter Rückzugschotter innerhalb der Würm-endmoräne
Wolfratshausen	zweischichtige Braunerde	Rohh	überdeckte Würm-endmoräne
Grönenbach	Podsol-braunerde	Rohh	Lößlehm über Deckenschotter
Starnberg	Podsol-braunerde	Rohh	Lößlehm über Rißschotter
Landsberg II	Braunerde	rohh Mo	Lößlehm über Rißmoräne
Sachsenried II	Braunerde	Rohh	Soliflukationslehm über Rißmoräne
Kaufbeuren II	Para-braunerde	Mu	Löß über Rißmoräne

(Mu = Mull; Mo = Moder; Rohh = Rohhumus; mu = mullartig; mo = moderartig; rohh = rohhumusartig)

Die erste Gruppe enthält die Pseudogleye der Standorte Betzigau, Dießen, Kaufbeuren I und Schongau. Mit Ausnahme von Pseudogley Kaufbeuren I sind sie alle aus Grundmoräne hervorgegangen.

Die zweite Gruppe umfaßt zweischichtige Braunerden aus kalkreichen Schottern, die mit einem 10-30 cm mächtigen Schleier lößartigen Materials überdeckt sind. Die Schotter gehören Endmoränen der Würm- und Rißzeit an. Das Ausgangsmaterial dieser Böden wurde in der vorliegenden Arbeit kurz als "überdeckter Schotter" bezeichnet.

Die Böden der dritten Gruppe sind ebenfalls zweischichtig. Lößlehm oder Solifluktslehme mit großem Lößgehalt lagern in diesen Profilen über Verwitterungsrinden älterer Moränen oder Schotter. Die Überlagerung ist im Durchschnitt 1 m mächtig. In den Profilen der Standorte Starnberg und Kaufbeuren II waren der liegende Schotter, bzw. die liegende Moräne in 1 m Profiltiefe noch nicht aufgeschlossen. Das Profil von Kaufbeuren II weist im Gegensatz zu allen anderen dieser Gruppe einen C-Horizont aus nicht entkalktem Löß auf.

Anstelle einer Beschreibung der einzelnen Profile sollen die schematischen Zeichnungen der Figuren 3-6 eine Vorstellung von den charakteristischen Zügen des Bodenaufbaues in den drei Profilgruppen vermitteln. Die Darstellungsweise wurde im Agrikulturchemischen Institut der ETH Zürich entwickelt und von Ehwald abgeändert. Die linke Säule enthält die Angaben über die Bodenart, die rechte die bodengenetischen Merkmale.

Da das Profil von Kaufbeuren II etwas aus seiner Gruppe herausfällt, haben wir es gesondert dargestellt. Die Profile der Gruppe 1 und 2 unterscheiden sich nur in den Horizontmächtigkeiten und im Humuszustand von den Profilen der Figuren 3 und 4. Das Profil von Starnberg gleicht dem von Grönenbach. Sachsenried II und Landsberg II sind nicht podsoliert, sonst aber wie Grönenbach ausgebildet.

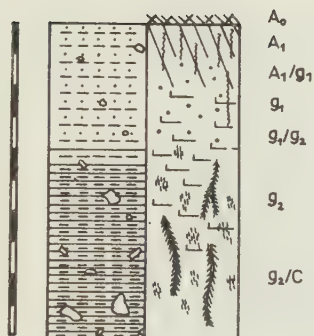


Fig. 3: Pseudogley Betzigau aus Würmgrundmoräne

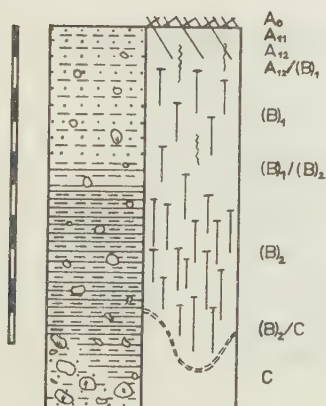


Fig. 4: Zweischichtige Braunerde Kaufbeuren III aus überdeckter Würmendmoräne

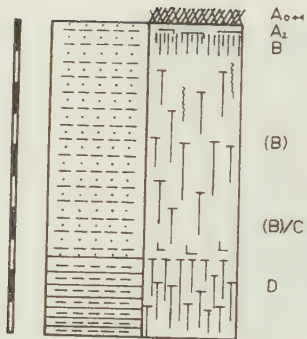


Fig.5: Podsolbraunerde Grönenbach aus Lößlehm
über Deckenschotter

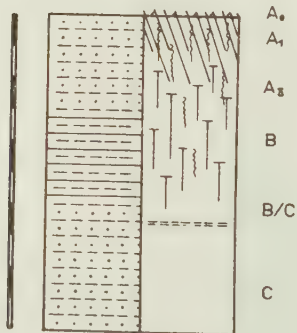


Fig.6: Parabraunerde Kaufbeuren II aus Löß



Rohhumus

Moder

Mull



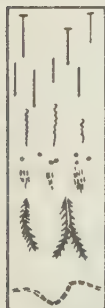
humusreicher Mineralboden unter
Rohhumus und Moder

humusreicher Mineralboden mit Mullzustand

Bleichung durch Podsolierung

Bleichung durch Staunässe

lokale Bleichflecken



Sesquioxidfremilegung ohne Wanderung
(Verbraunung)

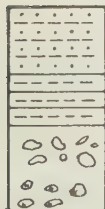
Anreicherung verlagelter Sesquioxide

deutliche biologische Aktivität

Eisen-Mangan-Konkretionen

Marmorierung und Oxydations-Reduktionszonen
längs Wurzelbahnen und Klüften

Obergrenze des karbonathaltigen Bodens



feinsandiger Lehm

toniger Lehm

Skelett

Kalkkarbonatskelett

Die Mächtigkeiten der Haupthorizonte kann man den Figuren 61 - 75 entnehmen.

In allen drei Gruppen kann auch unter Rohhumus und Moder ein schwach humoser, bis zu 10 cm mächtiger A_1 -Horizont auftreten. Wir deuten ihn als Rest einer Bodenbildung unter der natürlichen früheren Laubholzbeimischung zur Fichtenbestockung. Dieser Horizont wurde deshalb in den Figuren als A_{12} -Horizont ausgeschieden.

3. Probenahme und Methoden

3.1. Probenahme

3.1.1. Entnahme der Bodenproben und ihre Verarbeitung

Nach dem Ausheben von 5 Bodeneinschlägen auf jedem Standort folgte die Entnahme von je 1 Probe aus jedem Haupthorizont für die chemische Analyse und die Bestimmung des Feinerdegehaltes. Zur Ermittlung des Volumengewichtes dienten 3 Proben je Horizont aus nur 1 Bodeneinschlag pro Standort. Die Feinerdegehalte wurden mit Hilfe der Einzelproben jedes Horizontes bestimmt, die chemischen Daten jedoch an der Mischprobe aus den 5 Einzelproben jedes Horizontes. Nur für die A-Horizonte untersuchten wir auch die Standortstreuung der C_{org} - N_{ges} - und P_{ges} -Werte^{*)} an den Einzelproben.

Analysiert wurde nur die Feinerde. Sämtliche Analysenwerte sind auf den bei 150°C getrockneten Boden bezogen.

3.1.2. Entnahme der Nadelproben und ihre Verarbeitung

In den letzten Jahren haben D.P.WHITE (1954), C.O.TAMM (1955) und J.WEHRMANN (1957) die Abhängigkeit der Nährelementkonzentrationen in den Nadeln vom Zeitpunkt der Probenahme, von der Verteilung der Nadeln in der Krone und vom Nadelalter näher untersucht. Das Ergebnis dieser Arbeiten gab wertvolle Anhaltspunkte für unser Verfahren.

In den Jahren 1957 und 1958 wurden zwischen Anfang Oktober und Mitte Dezember auf jedem Standort 5 - 8 herrschende Fichten gefällt. Unmittelbar nach dem Fällen folgte das Abschneiden sämtlicher Seitentriebe des obersten Wirtels und soweit möglich, noch am selben Tag ihre Trocknung bei 65°C. Zur Analyse wurden die Nadeln im Starmix homogenisiert. Von 1957 liegen die Einzelanalysen für sämtliche Probebäume vor,

^{*)} C_{org} = organisch gebundener Kohlenstoff
 N_{ges} = Gesamtstickstoff
 P_{ges} = Gesamtphosphor

die Analysen von 1958 beziehen sich auf Mischproben aus gleichen Nadelgewichten der verschiedenen Probebäume je eines Standortes.

Sämtliche Analysenwerte sind auf das bei 65°C getrocknete Nadelmaterial bezogen.

3.2. Statistische Methoden

In folgendem seien die zur Auswertung der Meßergebnisse herangezogenen statistischen Methoden erläutert. Sie dienen vor allem zur Abschätzung von Streuungen und zur Beurteilung von Zusammenhängen.

3.2.1. Abschätzung von Streuungen

Bei der Ermittlung von Streuungen untersucht man zwei grundsätzlich verschiedene Sachverhalte mit den gleichen statistischen Hilfsmitteln. Es kann sich einmal darum handeln, bei fest vorgegebener Größe, beispielsweise der P-Konzentration in einer Nadelmischprobe, die Streuung der Analysenwerte zu ermitteln, also den Analysenfehler. Wir können aber auch untersuchen, wie stark die Werte für die P-Konzentrationen der Einzelproben um einen errechneten Mittelwert streuen. Auf diese Weise ergibt sich die Verteilung einer Meßgröße innerhalb eines Standortes, ihre Standortstreuung. Um eine solche Streuung im engeren Sinne handelt es sich auch bei der Streuung einer Meßgröße zwischen mehreren Standorten oder bei der jährlichen Streuung einer Meßgröße auf gleichem Standort.

Bei der statistischen Behandlung von Analysenfehlern und Streuungen im engeren Sinne setzt man eine Gauss'sche Normalverteilung voraus.

Die Streuung s im engeren Sinne läßt sich je nach Art und Umfang der Zahlenreihe nach einer der folgenden Formeln berechnen:

$$\begin{aligned}
 s &= \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \\
 &= \pm \sqrt{\frac{\sum x^2 - \bar{x} \sum x}{N - 1}} \\
 &= \pm \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}{N - 1}} \quad (\text{K.F.Zimmermann (1959)})
 \end{aligned}$$

Hierbei gilt:

N = Zahl der Stichproben

$$\sum x = \sum_{i=1}^{i=N} x_i$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N}$$

Den Analysenfehler haben wir bei zwei analytischen Parallelen (x_1 u. x_2) nach der Formel

$$s = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}}$$

ermittelt, die sich aus den vorhergehenden Formeln ergibt. Bei der Ermittlung des Variabilitätskoeffizienten $s\%$ ist die Größe der zu vergleichenden Kollektive zu berücksichtigen. Es gilt

$$s\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{K.F.ZIMMERMANN (1959)})$$

Geometrisch betrachtet ist die mittlere Streuung s der Abstand der Wendepunkte der Gauss'schen Normalkurve vom arithmetischen Mittel $\bar{x}$. Im Bereich der einfachen Streuung ($\bar{x} \pm s$) liegen also 68.26%, im Bereich der zweifachen Streuung ($\bar{x} \pm 2s$) 95.46% und im Bereich der dreifachen Streuung ($\bar{x} \pm 3s$) 99.73% aller Werte.

3.2.2. Beurteilung von Zusammenhängen

Zur Prüfung der Existenz linearer Zusammenhänge zwischen zwei Variablen x und y und zur Beurteilung des Grades des Zusammenhanges dient der Korrelationskoeffizient r . Er ergibt sich aus den Beziehungen:

$$r = \pm \sqrt{B}$$

und

$$B = \frac{(S(x - \bar{x})(y - \bar{y}))^2}{S(x - \bar{x})^2 S(y - \bar{y})^2} \quad (\text{H.BLANKMEISTER (1957)})$$

Die allgemeine Gleichung der Regressionsgeraden lautet:

$$y = a + bx$$

Hierbei gilt

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

und

$$b = \frac{S(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{S(x - \bar{x})^2} \quad (\text{H.BLANKMEISTER (1957)})$$

r kann Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. $r = +1$ bedeutet, daß vollständige lineare Abhängigkeit vorliegt, wobei y mit wachsendem x zunimmt. $r = -1$ bedeutet ebenfalls vollständige lineare Abhängigkeit, doch nimmt y mit wachsendem x ab. $r = 0$ besagt, daß keine Abhängigkeit zwischen den Variablen x und y besteht.

In der Regel liegen die Werte von r zwischen 0 und -1 bzw. 0 und $+1$. Zur Entscheidung, ob ein gesicherter Zusammenhang zwischen x und y besteht, prüft man, ob der ermittelte Korrelationskoeffizient r von 0 zufällig oder wesentlich abweicht. Die Zufallshöchstwerte von r für die einzelnen Freiheitsgrade (Freiheitsgrad $F = N - 2$) haben wir der Tabelle 27 von K.F. ZIMMERMANN (1959) bzw. der Tafel 11 von E.WEBER (1956) entnommen. Eine Sicherungsgrenze von $p = 1\%$ erschien uns dabei im allgemeinen als ausreichend.

Es muß hervorgehoben werden, daß der negative Ausfall dieses Prüfverfahrens lediglich besagt, daß bei der gegebenen Anzahl

von Stichproben ein Zusammenhang nicht abzuleiten ist. Daß ein Zusammenhang überhaupt nicht besteht, kann daraus nicht geschlossen werden.

Dem Vergleich von zwei Korrelationskoeffizienten r_1 und r_2 liegen die zugeordneten Werte z_1 und z_2 zugrunde. Die z-Werte hängen mit r zusammen nach

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r}{1-r} \quad (\text{E.WEBER (1956)})$$

Wir konnten die z-Werte der Tafel 10 von E.WEBER (1956) entnehmen. Die Differenz zweier z-Werte ist als echt zu bewerten, wenn $D_z \geq 3s_D$. Hierbei gilt

$$D_z = z_1 - z_2$$

und

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N_1 - 3} + \frac{1}{N_2 + 3}} \quad (\text{E.WEBER (1956)})$$

Zur Beurteilung nicht linearer Zusammenhänge dient das Korrelationsverhältnis η . Hierfür gilt

$$\eta^2_{yx} = \frac{S_{z_k}(\bar{y}_k - \bar{y})^2}{S_{1k}(y_{1k} - \bar{y})^2}$$

oder

$$\eta^2_{xy} = \frac{S_{z_i}(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{S_{1k}(x_{1k} - \bar{x})^2} \quad (\text{E.WEBER (1956)})$$

Hierin bedeutet z_i die Zeilenhäufigkeit, z_k die Spaltenhäufigkeit.

Ob lineare Korrelation vorliegt, geht zum Teil schon aus der Anordnung der Einzelwerte von x und y hervor. Die Beurteilung der Linearität kann man überdies nach E.WEBER (1956) Kap. 22 vornehmen. Das dort angegebene Prüfverfahren beruht auf einer Varianzanalyse. Ebenso gut läßt sich aber die Linearität in den meisten Fällen auch aus dem Vergleich von Korrelationsverhältnis η und Korrelationskoeffizient

r beurteilen. Sind die Regressionslinien fast Gerade, so unterscheiden sich η_{yx} und η_{xy} nur wenig und stimmen auch mit r annähernd überein. Weichen hingegen η_{yx} und η_{xy} stark voneinander ab und weisen sie auch gegenüber r eine große Differenz auf, so ist dies ein Hinweis auf nichtlineare Abhängigkeit.

In Fällen, wo der Zusammenhang zwischen x und y durch eine dritte Variable z gestört war, haben wir - um diesen weiteren funktionellen Zusammenhang auszuschalten - den partiellen Korrelationskoeffizienten $r_{xy \cdot z}$ ermittelt. Die Beziehung lautet

$$r_{xy \cdot z} = \frac{r_{yx} - r_{yz}r_{xz}}{\sqrt{(1 - r_{yx}^2)(1 - r_{xz}^2)}} \quad (\text{E.WEBER (1956)})$$

Die Beurteilung des partiellen Korrelationskoeffizienten läßt sich grundsätzlich ebenso wie bei einfachen Korrelationskoeffizienten vornehmen. Lediglich die Zahl der Freiheitsgrade ist bei einer weiteren Variablen z um 1 kleiner, also

$$F = N - 3$$

Die Korrelationsrechnung erlaubt zunächst eine Entscheidung darüber, ob ein korrelativer Zusammenhang vorliegt. Daß ein solcher Zusammenhang auch kausaler Natur ist, ergibt sich erst aus der Erklärung, die wir dafür geben können.

3.3. Bodenphysikalische Untersuchungsmethoden

3.3.1. Bestimmung des Volumengewichtes

3.3.1.1. Bestimmung des Volumengewichtes in Mineralbodenhorizonten

Unsere Bodenproben sind zum großen Teil sehr steinig. Eine Entnahme von Volumenproben mit Stechzylindern war deshalb nicht möglich, ohne die natürliche Lagerung der Proben zu zerstören. Das Verfahren nach E.VETTERLEIN (1955) erwies sich hingegen bestens geeignet.

Wie bereits erwähnt, entnahmen wir jedem Horizont 3 Proben. Die Werte waren gut reproduzierbar. Die durchschnittliche Standardabweichung beträgt: $\bar{s} = 0.054 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Bezogen auf den Mittelwert aller Proben ($1.412 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ergibt sich der Variabilitätskoeffizient $s\%$ zu 3.82%.

3.1.2. Bestimmung des Volumengewichtes in Auflagehorizonten

Um in organischen Bodendecken das Volumengewicht zu bestimmen, haben wir 1 m^2 abgesteckt und innerhalb dieses Quadrats die ganze Auflage abgezogen. Das Volumengewicht ergibt sich als das Produkt aus dem Trockengewicht und der durchschnittlichen Mächtigkeit der Auflage auf diesem abgezogenen Quadratmeter. Das Frischgewicht der abgezogenen Auflagen kann man am Standort, das Trockengewicht an einem alq.T. davon im Labor ermitteln.

3.3.2. Bestimmung des Feinerdegehaltes

Zur Ermittlung des Feinerdegehaltes wurden die Bodenproben durch ein 2 mm-Sieb gegeben.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist zufriedenstellend. Bei 5 Proben aus jedem Horizont war die Standardabweichung $\bar{s} = 4.99\%$ Feinerde. Die Mittelwerte streuen von 25.5 bis 100% Feinerde. Bezogen auf 76.3% Feinerde, den Mittelwert aller Proben, ist der Variabilitätskoeffizient $s\% = 6.54\%$.

3.4. Chemische Untersuchungsmethoden

3.4.1. pH-Messung

Die Bestimmung der pH-Werte erfolgte potentiometrisch mit dem Metrohmgerät und zwar diejenige von Mineralbodenproben im Boden: Lösungsmittel-Verhältnis 1 : 2.5 und diejenige von humusreichen Proben im Verhältnis 1 : 5. Eine n KCl-Lösung diente stets zur Aufschlammung. Nach einstündiger Schütteldauer wurden die pH-Werte gemessen.

3.4.2. C_{org}-Bestimmung

Das genaueste Verfahren zur C_{org}-Bestimmung ist selbstverständlich die trockene Verbrennung. Für unsere Ziele reichte jedoch das Schnellverfahren von H.RIEHM u. B.ULRICH (1954) aus. Die organische Substanz wird nach diesem Verfahren durch schwefelsaure Kaliumdichromatlösung oxydiert, das entstehende Cr(III)-Ion photometriert. Wie alle C_{org}-Schnellbestimmungsmethoden, die auf der Ermittlung eines reduktometrischen Wertes beruhen, ist auch dieses Verfahren mit einem systematischen Fehler belastet. Die Anwesenheit oxydierbarer Ionen führt zu einer positiven Abweichung. Eine negative Abweichung kann auftreten, wenn das Gemisch der organischen Bodensstoffe ein weiteres O:C-Verhältnis als die Kohlenhydrate aufweist, weil man bei der Auswertung der Meßergebnisse im allgemeinen eine Eichkurve verwendet, die mit Glucose oder Saccharose aufgestellt wird.

Die vom systematischen Fehler unabhängigen Analysenfehler sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Standardabweichung s nimmt mit steigendem C_{org}-Gehalt zu, der Variabilitätskoeffizient $s\%$ bleibt daher annähernd gleich und liegt bei etwa $\pm 2\%$.

Tab.3: Analysenfehler der C_{org}-Bestimmung nach H.RIEHM u. B.ULRICH

% C _{org}	0.1 -1.0	1.0 -5.0	5.0 -10.0	10.0 -20.0	20.0 -30.0	30.0 -40.0
Zahl d. Stichproben n	37	28	26	11	34	17
Standardabweichung s in % C	0.02	0.05	0.14	0.34	0.38	0.44
Variabilitätskoeffizient $s\%$	4.00	2.00	1.87	2.25	1.54	1.27

(Der Variabilitätskoeffizient $s\%$ ist auf den Kolonnenmittelwert bezogen.)

3.4.3. N_{ges} -Bestimmung

Zur N_{ges} -Bestimmung in Nadel- und Bodenproben haben wir das Material nach Kjeldahl aufgeschlossen und die Aufschlußlösung nach Parnas-Wagner in 0.05 n HCl destilliert. In der Vorlage wurde das NH_3 -N titrimetrisch bestimmt. Nitrate, Nitrite, Nitroverbindungen, Azoverbindungen und Cyanide lassen sich durch dieses Verfahren nicht quantitativ erfassen. Man muß diesen negativen Fehler stets bedenken, wenn in der Diskussion der Ergebnisse kurz vom Gesamtstickstoff N_{ges} die Rede ist.

Die Analysenfehler wurden für die Boden- und Nadelanalyse getrennt ermittelt und in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben. Wie bei der C_{org} -Bestimmung nimmt der Analysenfehler

Tab.4: Analysenfehler der N_{ges} -Bestimmung in Bodenproben

% N_{ges}	0.01 -0.05	0.05 - 0.1	0.1 -0.5	0.5 -1.0	1.0 -1.5	1.5 -2.0
Zahl d.Stichproben n	11	31	42	26	34	12
Standardabweichung s in % N	0.001	0.002	0.010	0.020	0.019	0.022
Variabilitätskoeffizient s%	4.40	2.27	3.96	2.71	1.55	1.24

Tab.5: Analysenfehler der N_{ges} -Bestimmung in Nadelproben

% N_{ges}	1.0 - 1.5	1.5 - 2.0
Zahl d.Stichproben n	29	30
Standardabweichung s in % N	0.021	0.017
Variabilitätskoeffizient s%	1.65	0.99

(Der Variabilitätskoeffizient s% in den Tabellen 4 und 5 ist auf den Kolonnenmittelwert bezogen.)

mit steigendem Gehalt an dem gemessenen Element zu. Der Variabilitätskoeffizient $s\%$ beträgt im Bereich von 0.01 - 2.0% N rund ± 1 bis $\pm 4\%$. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, ist der Analysenfehler nur bei niederen N-Werten alleine durch den Titrierfehler bedingt.

Tab.6: Einfluß des Titrierfehlers auf den Analysenfehler der N_{ges} -Bestimmung

% N_{ges}	0.01 - 0.1	0.1 - 1.0	1.0 - 2.0
mg Einw.	1000	500	250
Standardabweichung s in % N	0.002	0.004	0.008
Variabilitätskoeffizient $s\%$	4.00	0.80	0.53

(Der Variabilitätskoeffizient $s\%$ ist auf den Kolonnenmittelwert bezogen.)

3.4.4. Bestimmung der fixierten Ammoniumionen

Das zwischen den Schichtpaketen der silikatischen Tonminerale fixierte, d.h. nicht austauschbar gebundene Ammonium kann einen erheblichen Teil vom N_{ges} ausmachen.

Bei Bestimmung des natürlich fixierten Ammoniums konnten wir zwischen 3 Methoden wählen: die doppelte Destillation nach I.BARSHAD (1951), die unmittelbare HF-Extraktion nach R.RODRIGUES (1954) und die HF-Extraktion nach A.P.S.DHARIWAL u.F.J.STEVENSON (1958). Wir haben uns für das Verfahren nach A.P.S.DHARIWAL u. F.J.STEVENSON entschieden.

Bei der Methode nach I.BARSHAD wird die Probe in NaOH destilliert. Dabei geht austauschbares und fixiertes Ammonium über. In einer Parallelprobe treibt I.BARSHAD das austauschbare Ammonium durch KOH aus. Das fixierte Ammonium ergibt sich als Differenz zwischen den mit beiden Methoden er-

haltenen Werten. A.P.S. DHARIWAL u. F.J. STEVENSON kamen jedoch bei der Extraktion von fixiertem Ammonium nach der Methode von I. BARSHAD zu unbefriedigenden Ergebnissen. Sie führen dies vor allem darauf zurück, daß die NaOH nicht in der Lage ist, das fixierte Ammonium quantitativ zu extrahieren. Wie aus den Arbeiten verschiedener Autoren hervorgeht, können bereits die geringen Mengen K-Ionen, die im Boden stets vorhanden sind, den Austausch von fixiertem Ammonium durch Na-Ionen empfindlich zurückdrängen (F.E. ALLISON u. E.M. ROLLER (1955), J.J. HANWAY u. A.D. SCOTT (1956), J.J. HANWAY, A.D. SCOTT u. G. STANFORD (1957), C.A. BOWER (1950a)). Auch R. RODRIGUES konnte bei direkter NaOH-Destillation von Bodenproben weit weniger Ammonium erfassen, als durch den HF-Aufschluß.

Die beste Lösung ist also tatsächlich der HF-Aufschluß. Allerdings ist ein positiver Fehler weder bei der unmittelbaren NaOH-Destillation, noch beim unmittelbaren HF-Aufschluß mit Sicherheit auszuschließen. Ammonium kann durch Hydrolyse aus Amiden und Hexosaminen freigesetzt werden. Asparagin und Glutamin sind zwar im Boden noch nicht identifiziert worden, Hexosamine sind jedoch sicher vorhanden (J.M. BREMNER u. K. SHAW (1955), F.J. STEVENSON (1957a)).

R. RODRIGUES konnte bei seinen Untersuchungen allerdings keinen positiven Fehler zufolge Desaminierung organischer Substanz feststellen. Zur Sicherheit haben wir uns aber dennoch für die etwas langwierige Methode nach A.P.S. DHARIWAL u. F.J. STEVENSON entschieden. Diese Autoren extrahieren vor der HF-Behandlung die organische Substanz mit KOH. Die K-Ionen verhindern dabei, daß fixierte Ammoniumionen ausgetauscht werden.

Wir haben die Originalmethode allerdings, um die Reproduzierbarkeit der Werte zu erhöhen, etwas abgeändert. Die Autoren destillieren das freigesetzte Ammonium in 2%ige H_3BO_3 -Vorlage und titrieren mit 0.01 n HCl gegen Tashiro. Das Umschlags-

intervall ist dabei jedoch sehr groß, die Bestimmung deshalb ungenau. Um dem abzuweichen, haben wir das Ammonium in eine $n \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Vorlage destilliert und nach Neßlerisierung photometrisch bestimmt. Neßlers Reagenz wurde dabei nach der Vorschrift von J.BÜCHI, R. ALTHER u. M. SOLIVA (1953) bereitet.

3.4.5. P_{ges} -Bestimmung

3.4.5.1. P_{ges} -Bestimmung in Bodenproben

Die Bodenproben wurden dem Schmelzaufschluß nach J.W. MUIR (1952) unterworfen und die photometrische P-Bestimmung in der Aufschlußlösung nach der Modifikation von M.L. JACKSON (1958) vorgenommen. Den Schmelzaufschluß haben wir deshalb gewählt, weil er besser als alle anderen Methoden dazu geeignet scheint, den gesamten Bodenphosphor zu erfassen.

Der Analysenfehler dieser Methode hängt, wie Tabelle 7 zeigt, wenig von der P-Konzentration der Probe ab. Der Variabilitätskoeffizient s% liegt bei 300 - 1000 ppmP/Boden etwa zwischen 1 bis 2% .

Tab.7: Analysenfehler der P_{ges} -Bestimmung im Schmelzaufschluß nach J.W. MUIR.

ppm P	200 -300	300 -400	400 -500	500 -600	600 -800	800 -1000
Zahl d. Stich- proben n	11	23	11	8	8	6
Standardabweichung s in ppm P	8.49	6.21	4.95	3.01	8.04	13.08
Variabilitätskoeffizient s%	3.40	1.77	1.10	0.55	1.15	1.45

(Der Variabilitätskoeffizient s% ist auf den Kolonnenmittelwert bezogen.)

3.4.5.2. P_{ges} -Bestimmung in Nadelproben

In Nadelproben haben wir P_{ges} nach Veraschung mit der Vanadat-Molybdatmethode nach S.GERICKE u. B.KURMIES (1952) bestimmt.

Der Analysenfehler dieses Verfahrens geht aus Tabelle 8 hervor.

Tab.8: Analysenfehler der P_{ges} -Bestimmung in Nadelproben nach Veraschung

% P	0.10 - 0.15	0.15 - 0.20
Zahl d.Stichproben n	36	35
Standardabweichung s in % P	0.0028	0.0029
Variabilitätskoeffizient s%	2.06	1.73

(Der Variabilitätskoeffizient s% ist auf den Kolonnenmittelwert bezogen.)

3.4.5.3. Vergleich der Veraschungs- und Schmelzaufschlußmethode der P_{ges} -Bestimmung

Bei der Analyse von A_0 -Horizonten und A-Horizonten von Rohhumus- und Moderstandorten haben wir Schmelzaufschluß und Veraschungsmethode miteinander verglichen. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen diesen beiden Methoden. Der Korrelationskoeffizient r beträgt $+ 0.92 \pm 0.03$. Wenn wir die durch den Schmelzaufschluß erhaltenen Werte mit x bezeichnen und die durch die Veraschungsmethode erhaltenen durch y, dann ergibt sich der Zusammenhang zu $y = 32.01 + 0.87 x$. Bei der Analyse von Auflagehorizonten kann man also ohne allzu großen Fehler auch nach der weniger aufwendigen Veraschungsmethode arbeiten.

3.4.6. P_{org} -Bestimmung

Der organisch gebundene Phosphor ($=P_{org}$) läßt sich nicht direkt bestimmen, sondern nur aus der Differenz zwischen Gesamtphosphor und anorganisch gebundenem Phosphor errechnen. Die gebräuchlichen Methoden lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen. Nach der ersten wird die organische Substanz im Boden durch Veraschung oder Oxydation mit H_2O_2 zerstört und die Differenz der vor und nach der Oxydation extrahierbaren anorganischen Phosphormengen als organisch gebunden angesehen. Nach der zweiten Methodengruppe extrahiert man die organische Substanz durch aufeinanderfolgende Säure- und Alkalibehandlung und oxydiert erst im Extrakt. Der organisch gebundene Phosphor wird als Differenz zwischen Gesamtphosphor und anorganisch gebundenem Phosphor im Extrakt ermittelt. Extraktionsmethoden sind zwar zeitraubender, aber genauer. 1954 haben N.C.MEHTA, J.O.LEGG, C.A.J.GORING u. C.A.BLACK eine kritische Überarbeitung der Extraktionsmethoden vorgenommen und eine neue Arbeitsvorschrift vorgeschlagen, an die auch wir uns gehalten haben. Auch F.BLESSE (1955) gibt nach einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Extraktionsmethoden der Arbeitsweise von N.C.MEHTA u.a. den Vorzug. A.KAILA u. O.VIRTANEN (1955) haben eine Methode entwickelt, die für Moorböden einen größeren Gehalt an P_{org} als die Methode nach N.C.MEHTA u.a. ergab. Doch zeigen A.van DIEST u. C.A.BLACK (1958), daß sich die Überlegenheit der Arbeitsweise nach A.KAILA u. O.VIRTANEN anscheinend auf Moorböden beschränkt.

Aus Sicherheitsgründen wandelten wir die Methode nach N.C.MEHTA u.a. ab und zerstörten die organische Substanz in den Extrakten nicht mit konz. $HClO_4$ sondern mit einem Oxydationsgemisch aus $HClO_4$, HNO_3 und H_2SO_4 (1 : 1 : 1). Die Reproduzierbarkeit der P_{ges} -Bestimmung im Extrakt wurde dadurch allerdings etwas herabgesetzt.

Aus der Standardabweichung s der Meßpunkte von den Regressionslinien der Eichkurven errechnet sich der Fehler der Gesamtphosphorbestimmung im Extrakt zu ± 30 ppm P, der Fehler der Bestimmung von anorganischem Phosphor zu ± 4 ppm P.

3.4.7. P_{anorg} -Fraktionierung

Von allen bisher publizierten Methoden erlaubt die nach S.C.CHANG u. M.L. JACKSON (1957b) die weitestgehende Auftrennung des anorganischen Bodenphosphors ($= P_{\text{anorg}}$) und zwar in Al-Phosphat-Phosphor (P_{Al}), Fe-Phosphat-Phosphor, Ca-Phosphat-Phosphor (P_{Ca}), unter reduzierenden Bedingungen löslichen Fe-Phosphat-Phosphor ($\text{red.sol.}P_{\text{Fe}}$) und eingeschlossenen Al-Phosphat-Phosphor ($\text{occl.}P_{\text{Al}}$). Wir haben uns deshalb grundsätzlich an das Fraktionierungsschema dieser Autoren gehalten. In der Durchführung der Fraktionierung wurde jedoch ein eigener Weg beschritten. Er ist in Abschnitt 4. ausführlich dargestellt und begründet. Hier sei nur die Extraktionvorschrift und die Aufbereitung des Citrat/Dithionit-Extraktes wiedergegeben, die sich nach den von uns vorgenommenen Abänderungen ergibt. Die photometrische P-Bestimmung ist aus der Originalarbeit von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON und aus dem Buch von M.L.JACKSON (1958) zu ersehen.

Arbeitsvorschrift:

1. Vorbehandlung: 2 g Boden in ein 100 ml Zentrifugenglas einwiegen und 4 mal mit je 50 ml n NH_4Cl /Triäthanolamin-Pufferlösung von pH 7 je 5 Minuten extrahieren. Da Triäthanolamin die photometrische P-Bestimmung im anschließenden NH_4F -Extrakt stört, ist abschließend noch einmal 5 Minuten mit n NH_4Cl -Lösung, die auf pH 7 eingestellt ist, zu extrahieren. Die Suspension nach jeder Extraktion zentrifugieren, die überstehende Flüssigkeit dekantieren und verwerfen. Der P-Gehalt dieser Lösung ist im allgemeinen sehr niedrig.

2. Extraktion des Aluminiumphosphat-Phosphors: Den NH_4 -Boden im Zentrifugenglas 4 mal mit je 50 ml neutraler 0.5 n NH_4F -

Lösung extrahieren. Die Schüttelzeiten sind 5, 10, 15 und 30 Minuten. Nach jeder Extraktion die Suspension zentrifugieren und aus der überstehenden Lösung mit einer Egner-Pipette einen alq.T. entnehmen. Zur P-Bestimmung werden die aliquoten Teile der 4 Einzelextrakte in einen Erlenmeyerkolben zusammengegeben.

3. Extraktion des Eisenphosphat-Phosphors: Die Bodenprobe im Zentrifugenglas 2 mal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung waschen. Den Na-Boden 7 mal mit je 50 ml 0.1 n NaOH auf der Schüttelmaschine extrahieren. Die aufeinanderfolgenden Schüttelzeiten sind 1/2, 1, 3, 4, 4, 4 und 14 Stunden. Nach dem Zentrifugieren aus jedem Extrakt mit der Egner-Pipette einen alq.T. entnehmen und die einzelnen aliquoten Teile zur P-Bestimmung in einem Erlenmeyerkolben sammeln. Die Extrakte sind meist durch organische Substanz angefärbt. In diesem Fall gibt man zu den vereinigten Extrakten 2 ml 2 n H_2SO_4 und dann einige Tropfen konz. H_2SO_4 bis zur Flockung der organischen Kolloide. Nach dem Zentrifugieren in der überstehenden Lösung P bestimmen.

4. Extraktion des Calciumphosphat-Phosphors: Die Bodenprobe 2 mal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung waschen. Auf der Schüttelmaschine 4 mal mit je 50 ml 0.5 n H_2SO_4 extrahieren. Die Schüttelzeiten sind 5, 10, 15 und abschließend 30 Minuten. Ein alq.T. der einzelnen Extrakte wird zur P-Bestimmung gesammelt.

5. Extraktion des unter reduzierenden Bedingungen löslichen Eisenphosphat-Phosphors und Aufbereitung des Citrat/Dithioextraktes zur photometrischen P-Bestimmung: Die Bodenprobe 2 mal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung waschen, 50 ml 0.3 m Natriumcitratlösung und 5 ml m $NaHCO_3$ -Lösung zugeben und die Suspension im Wasserbad auf $80^\circ C$ erhitzen. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man unter raschem Umrühren 1 g Natriumdithionit zu. Die Suspension wird 15 Minuten lang bei $80^\circ C$ gehalten und dann zentrifugiert. Die überstehende Lösung

in einen 100 ml Meßkolben dekantieren, den Boden 2 mal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung waschen. Das Waschwasser zu den Extrakten in den 100 ml Meßkolben geben und zum Volumen auffüllen.

Ein alq.T (10 ml) wird in einen 150 ml Erlenmeyer-Weithalskolben pippetiert. Etwa 10 ml aq.dest. und 20 ml Perhydrol zugeben, die Lösung vorsichtig (!) auf einer Heizplatte erhitzen. Das Aufhören des Schäumens und das beginnende normale Kochen zeigt den Abschluß der Oxydation an. Vor Abschluß der Oxydation ist ein eventuelles Eintrocknen zu vermeiden. Nach abgeschlossener Oxydation die Lösung noch etwa 2 Minuten weiterkochen und dann auf dem Sandbad zur Trockne bringen. Mit n H_2SO_4 wieder aufnehmen und durch ein Reduktionsrohr nach Jones in einen 100 ml Meßkolben perkolieren. Nach Auffüllen zum Volumen in einem alq.T. desselben (20 ml) P bestimmen.

6. Extraktion des eingeschlossenen Aluminiumphosphat-Phosphors: 2 mal mit 25 ml-Portionen ges. NaCl-Lösung waschen und 60 Minuten lang mit 50 ml neutraler 0.5 n NH_4F -Lösung extrahieren. Die Suspension zentrifugieren und zur P-Bestimmung dekantieren.

Analysenfehler:

Da wir die ganzen Analysen in Parallelen durchführten, ließ sich der Analysenfehler der P_{anorg} -Fraktionierung ermitteln.

Tab.9: Analysenfehler der P_{anorg} -Fraktionierung

	P_{Al}	P_{Fe}	P_{Ca}	red.sol. P_{Fe}	occl. P_{Al}
zu erwartender Fehler	1.55	2.55	1.41	5.16	0.39
tatsächlicher Fehler	1.39	1.84	1.29	2.70	0.21

(Es ist die Standardabweichung s in ppm P angegeben.)

Wie aus Tabelle 9 hervorgeht, ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut. Eine Abhängigkeit der Standardabweichung s von der P-Konzentration des Extraktes ergab sich nicht. Wir haben weiterhin den Analysenfehler errechnet, der sich aus der Streuung der Meßpunkte um die Regressionslinien der Eichkurven ergibt. Dieser Fehler stimmt mit dem tatsächlich gefundenen sehr gut überein. Der Analysenfehler der P_{anorg} -Fraktionierung ist also alleine durch den Fehler der photometrischen P-Bestimmung bedingt.

3.4.8. Eisenschnellbestimmung

In den Citrat/Dithionit-Extrakten ließ sich Eisen nach M.L.JACKSON (1958) als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ photometrisch bestimmen. Nach dem Verlauf der Farbentwicklung (Tab.10) erwies sich die Messung 15 - 20 Minuten nach Ansatz als empfehlenswert.

Tab.10: Farbentwicklung bei der photometrischen Bestimmung des Eisens als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

		5	10	15	20	30	60 Min.n. Ansatz
20	Fe	53 52	56 55	57 57	59 59	56 57	52 50
40	Fe	113 110	115 114	116 117	117 117	117 117	114 116
60	Fe	165 167	172 170	176 175	178 179	177 179	175 176

(Angabegeben ist die Extinktion E mal 1000.)

4. Methodische Untersuchung zur Fraktionierung des anorganischen Bodenphosphors nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Den bis 1957 bekannten Methoden zur P_{anorg} -Fraktionierung (L.A.LEAN (1938), M.O.GHANI (1943), C.H.WILLIAMS (1950), W.JAHEI-DEESBACH (1956), G.MICHAEL, H.DÜRING u.B.BLUME (1953)) ist grundsätzlich gemeinsam, daß zur Auftrennung des anorganischen Bodenphosphors verdünnte Säuren um pH 3, bzw. verdünnte NaOH benutzt werden. Keine dieser Methoden jedoch erlaubt die Auftrennung der Sesquioxiddphosphate und eine nähere Charakterisierung und Auftrennung des in Alkalien und Säuren unlöslichen, also nicht extrahierbaren anorganischen Bodenphosphors.

Diese beiden Mängel beseitigt eine Methode, die 1957 von S.C.CHANG u.M.L.JACKSON veröffentlicht und 1958 von M.L.JACKSON geringfügig abgeändert wurde.

4.1. P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u.M.L.JACKSON

4.1.1. Beschreibung der Methode der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Die Arbeitsweise von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON führt zur Fraktionierung des anorganischen Bodenphosphors in:

- a) Aluminiumphosphat-Phosphor (P_{Al}),
- b) Eisenphosphat-Phosphor (P_{Fe}),
- c) Calciumphosphat-Phosphor (P_{Ca}),
- d) unter reduzierenden Bedingungen löslicher Eisenphosphat-Phosphor ($\text{red.sol.}P_{\text{Fe}}$),
- e) eingeschlossener Aluminiumphosphat-Phosphor ($\text{occl.}P_{\text{Al}}$).

Die Trennung des Aluminiumphosphat-Phosphors vom Eisenphosphat-Phosphor erfolgt durch neutrale 0.5 n KH_4F -Lösung in Anlehnung an Untersuchungen von R.C.TURNER u. H.M.RICE (1952).

Der durch dieses Lösungsmittel und die anschließende Alkali- und Säurebehandlung nicht extrahierbare anorganische Phosphor wird zum größten Teil durch Reduktion der

Fe(III)-Ionen mit Natriumdithionit und durch komplexe Bindung der Fe(III)-Ionen an Natriumcitrat in Lösung gebracht. Es handelt sich hier wohl vor allem um Eisenphosphate, die zufolge Umhüllung mit Eisenhydroxyd der NaOH-Extraktion widerstehen.

Bei unseren eigenen Untersuchungen haben wir uns grundsätzlich an die von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON entwickelte Arbeitsweise gehalten. Wir haben sie jedoch in einigen Punkten abgewandelt. Um verständlich zu machen, wo diese Abänderungen ansetzen, wollen wir hier die Originalvorschrift in Kürze wiedergeben.

S.C.CHANG u. M.L.JACKSON wiegen 1 g Boden in ein 100 ml Zentrifugenglas ein und schütteln 30 Minuten mit n NH_4Cl -Lösung. Sie wollen dadurch wasserlösliches Phosphat und austauschbare Ionen, vor allem Ca-Ionen entfernen. Sie zentrifugieren dann die Suspension und werfen die überstehende Flüssigkeit. Zur Extraktion des Aluminiumphosphat-Phosphors geben sie zu dem NH_4 -Boden im Zentrifugenglas 50 ml 0.5 n NH_4F -Lösung. Nach einer Schüttelzeit von 60 Minuten zentrifugieren sie die Suspension, dekantieren die überstehende klare Lösung und bestimmen in einem alq.T. das gelöste Phosphat. Den Boden waschen sie dann zwei mal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung. Zur Extraktion des Eisenphosphat -Phosphors schütteln die Autoren 17 Stunden mit 50 ml 0.1 n NaOH. Nach Zentrifugieren bestimmen sie P in einem alq.T. der klaren Lösung. Nachdem der Boden wieder mit ges. NaCl-Lösung gewaschen wurde, schütteln S.C.CHANG u. M.L.JACKSON eine Stunde mit 50 ml 0.5 n H_2SO_4 . Nach dem Zentrifugieren bestimmen sie P in einem alq.T. der klaren Lösung. Im Gang der Fraktionierung schließt sich nun, nachdem der Boden wieder 2 mal mit NaCl-Lösung gewaschen wurde, die Dithionit/Citrat-Behandlung an. Dazu suspendieren die Autoren den Boden mit 40 ml 0.3 m Natriumcitrat-Lösung und 5 ml m NaHCO_3 -Lösung. Nach Zugabe von 1.0 g festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erhitzen sie die Suspension 15 Mi-

nuten auf dem Wasserbad bei 80°C. Extrakt und Waschwasser werden in einem 100 ml Meßkolben gesammelt. Den Boden kann man abschließend noch einmal 1 Stunde mit 50 ml 0.5 n NH_4F -Lösung extrahieren, um Aluminiumphosphat-Phosphor, der von Eisenhydroxyd eingeschlossen war, zu entfernen. Wahlweise kann man auch eingeschlossene, Barandit-ähnliche Phosphate durch NaOH-Extraktion erfassen.

Zur Bestimmung des unter reduzierenden Bedingungen löslichen Eisenphosphat-Phosphors wird ein alq.T. des Dithionit/Citrat-Extraktes in einen Erlenmeyer-Kolben auspipettiert. Natriumdithionit und Natriumcitrat, die die photometrische P-Bestimmung stören, oxydieren S.C.CHANG u. M.L.JACKSON durch Behandeln mit 30 %igem H_2O_2 . Das dabei entstehende Fe(III) -Ion beeinträchtigt gleichfalls die photometrische Bestimmung und muß auch abgeschieden werden. S.C.CHANG u. M.L.JACKSON bringen deshalb nach Beendigung der Oxydation zur Trockne, nehmen dann mit 10 ml 2 n NaOH wieder auf und erhitzen kurz. Das so abgeschiedene Eisenhydroxyd zentrifugieren sie ab, die überstehende Flüssigkeit wird in einen 50 ml Meßkolben dekantiert. Den Erlenmeyerkolben waschen sie 2 mal mit je 20 ml aq.dest. in das gleiche Zentrifugenglas und zentrifugieren. Das Waschwasser geben sie zum Extrakt in den 50 ml Meßkolben. Nach Auffüllen zum Volumen wird in einem alq.T.P bestimmt.

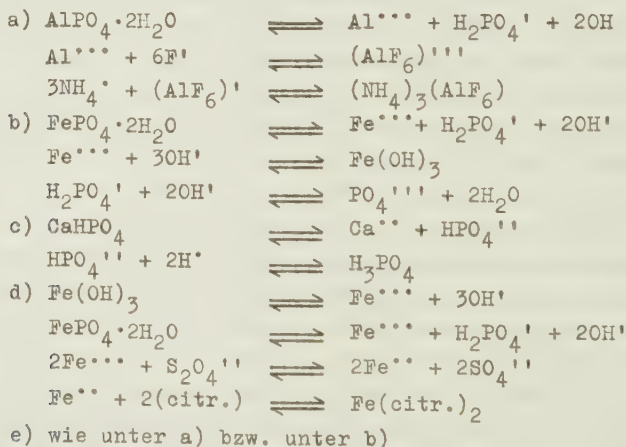
Die oben angegebene Reihenfolge der einzelnen Extraktionsschritte, das Boden:Lösungsmittelverhältnis 1:50, sowie die Genauigkeit der Auftrennung leiteten S.C.CHANG u. M.L.JACKSON aus Vorversuchen ab. Sie konnten zeigen, daß synthetisches Aluminiumphosphat ebenso wie Variszit, Wavellit und K-haltiger Wavellit durch neutrale NH_4F -Lösung gelöst wird. Eisenphosphat wird, wenn seine Menge im Boden 200 ppm P nicht übersteigt, durch dieses Lösungsmittel höchstens bis zu 10 % in Lösung gebracht. Calciumphosphat löst sich in neutraler NH_4F -Lösung nur in Spuren. 0.1 n NaOH löste Aluminiumphosphat und Eisenphosphat, entsprechend 4 100 und 3 400 ppm P, voll-

ständig auf, Calciumphosphat nur in Spuren. 0.5 n H_2SO_4 schließlich löste Apatit, entsprechend 3 400 ppm P, vollständig, Aluminium- und Eisenphosphat bis zu 50 % auf. Die Citrat/Dithionit-Behandlung löste Eisenphosphat vollständig, Aluminiumphosphat blieb unangegriffen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die NH_4^+ -Behandlung vor der NaOH-Behandlung und diese wiederum vor der H_2SO_4 -Extraktion angesetzt werden muß, an die sich die beiden letzten Extraktionsfolgen anschließen. Es ist dabei allerdings nicht zu vermeiden, daß man bis zu 10 % des Eisenphosphat-Phosphors als Aluminiumphosphat-Phosphor erfaßt.

4.1.2. Chemische Reaktionen der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Die chemischen Reaktionen, die der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON zugrunde liegen, lassen sich schematisch wie folgt wiedergeben:



Der Einfachheit halber sind die sich abspielenden Vorgänge nur für Variszit, Strengit, Dicalciumphosphat und Eisen (III) hydroxyd formuliert. Doch reicht dies aus, um deutlich zu machen, daß es sich bei allen Reaktionen nur um eine Störung von Lösungsgleichgewichten handelt.

4.1.3. Zur Trennung von Aluminium- und Eisenphosphat durch alkalische NH_4F -Lösung nach C.V.FIFE

Kürzlich hat C.V.FIFE (1959a) eine alkalische NH_4F -Lösung (pH 8.5) zur Trennung von Aluminium- und Eisenphosphat vorgeschlagen. Er glaubt durch NH_4F bei pH 8.5 eine bessere Auftrennung der Sesquioxiddphosphate als bei pH 7 erreichen zu können, weil das Löslichkeitsminimum eines von ihm untersuchten kristallisierten Eisenphosphats bei pH 8.5 lag. Auch die sekundäre Sorption gelöster Phosphationen durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist bei pH 8.5 geringer als bei pH 7.0. Voraussetzung für die Erhöhung des pH-Wertes des Extraktionsmittels auf pH 8.5 ist jedoch, daß die Löslichkeitscharakteristik der im Boden vorhandenen Eisenphosphate der des von ihm untersuchten Rockbridgeits entspricht. Da der Beweis, den C.V.FIFE (1959b) dafür bringt, nicht voll überzeugt, muß es jedoch dahingestellt bleiben, ob die Sesquioxiddphosphate durch eine alkalische NH_4F -Lösung besser als durch eine neutrale aufgetrennt werden.

Die von C.V.FIFE hervorgehobenen Vorteile werden weiterhin durch die starke Abnahme der Aluminiumphosphat-Löslichkeit, die von pH 7 bis pH 8.5 um nahezu 80 % zurückgeht, und d.h. durch eine sehr unvollständige Aluminiumphosphat-Phosphor-Extraktion aufgehoben.

4.2. Nebenreaktionen als Fehlerquelle bei der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Die Fraktionierung des anorganischen Bodenphosphors beruht grundsätzlich darauf, daß man Extraktionsbedingungen schafft, unter denen nur eine bestimmte Bindungsform löslich, alle anderen aber unlöslich sind. Das bringt es zwangsläufig mit sich, daß zunächst gelöstes Phosphat in anderen Bindungsformen, deren Lösung der jeweilige Extraktionsschritt nicht zum Ziele hat, wieder ausgefällt werden kann. Das Studium der einschlägigen Literatur (E.TRUOG (1936),

L.A.DEAN (1938), M.O.GHANI (1943), C.H.WILLIAMS (1950), G.MICHAEL, H.DÖRING u. B.BLUME (1953), W.JAHN-DEESBACH (1956)) zeigt, daß tatsächlich alle bisherigen Versuche, den anorganischen Bodenphosphor zu fraktionieren, durch derartige Nebenreaktionen gestört werden. Es war deshalb zu erwarten, daß auch die Methode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON darunter leidet.

4.2.1. Test der Methode der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Wir haben zwei Bodenproben zunächst der P_{anorg} -Fraktionierung nach der Originalvorschrift von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON unterworfen. Das Ergebnis ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tab.11: P_{anorg} -Fraktionierung der Testproben nach der Originalmethode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON
(Ergebnisse in ppm P/Boden)

	P_{Al}	P_{Fe}	P_{Ca}	red.sol. P_{Fe}	occl. P_{Al}	extr. $P_{\text{anorg}}^{*)}$
Ws 1(B) ₁	32	84	17	106	15	223
Ws 5C	2	3	96	92	11	204

In einer weiteren Versuchsreihe haben wir dann, in Form von 1 ml Natriumphosphat-Standardlösung, 100 μ P gemeinsam mit der NH_4F -Lösung dem Boden zugesetzt, um zu verfolgen, in welchen Fraktionen das zugesetzte P wieder erschien und welcher Anteil insgesamt wieder zu finden war (Tab.12).

*)extr. P_{anorg} = bei der Fraktionierung extrahierbarer anorganisch gebundener Phosphor

Tab.12: Test der NH_4F -Extraktion nach der Originalmethode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Zugesetzt: 100 γ P;
davon erschienen wieder als

	P_{Al}	P_{Fe}	P_{Ca}	red.sol. P_{Fe}	occl. P_{Al}	insge- samt	
Ws 1(B) ₁	72	19	3	0	5	99 γ	P
	77	16	0	0	2	95 γ	P
		(1)	(2)		(3)		

Tab.13: Test der NaOH -Extraktion nach der Originalmethode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Zugesetzt: 100 γ P;
davon erschienen wieder als

	P_{Fe}	P_{Ca}	red.sol. P_{Fe}	occl. P_{Al}	insge- samt	
Ws 1(B) ₁	60	0	20	0	88 γ	P
	64	0	27	0	91 γ	P
			(2)u.(4)			
Ws 5 (C)	10	59	0	0	91 γ	P
	5	71	0	0	76 γ	P
		(2)				

Tab.14: Test der Citrat/Dithionit-Extraktion nach der Originalmethode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Zugesetzt: 50 γ P;
davon erschienen wieder als

	red.sol. P_{Fe}	occl. P_{Al}	insge- samt	
Ws 1(B) ₁	47	0	47 γ	P
	43	0	43 γ	P

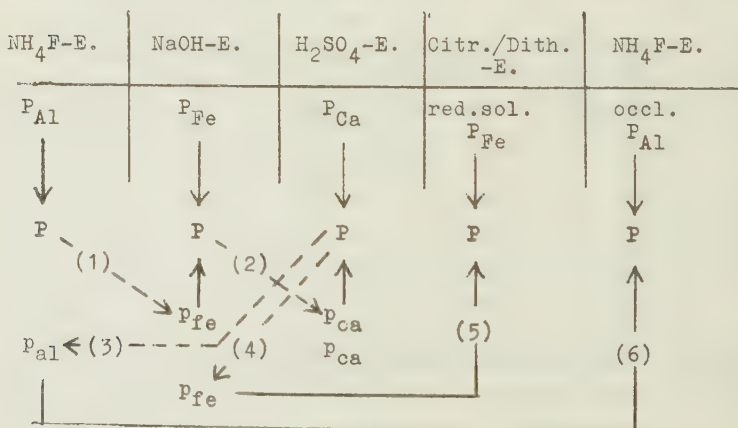
In gleicher Weise wurden auch zur NaOH-Extraktion 100 γ P und zur Dithionit/Citrat-Extraktion 50 γ P zugesetzt. Der P-Zusatz war, wie ein Vergleich mit den P-Mengen der einzelnen Fraktionen in Tabelle 11 zeigt, reichlich bemessen.

Das Ergebnis (Tab.13 u.14) zeigt, daß offensichtlich sehr vielfältige Nebenreaktionen ablaufen können, die das Resultat verfälschen.

4.2.2. Diskussion der Nebenreaktionen bei der Extraktion nach S.C. CHANG u. M.L. JACKSON.

Um die Deutung des experimentellen Befundes übersichtlich zu gestalten, wollen wir die denkbaren Nebenreaktionen an einer schematischen Darstellung (Fig.7) diskutieren.

Fig.7: Schema der Lösungs- und Nebenreaktionen während der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON (Erklärung im Text)



Für jeden Extraktionsschritt im Zuge der P_{anorg} -Fraktionierung ist die Lösungsreaktion durch ausgezogene Linien dargestellt. Die möglichen Nebenreaktionen sind durch gestrichelte

te Linien versinnbildlicht und durch in Klammern gesetzte Ziffern numeriert. Die Kurzbezeichnung der P_{anorg} -Fraktionen, deren Auflösung der jeweilige Extraktionsschritt zum Ziel hat, sind groß, die Produkte der Nebenreaktionen dagegen klein geschrieben. (1) bedeutet also, daß Phosphationen (P), die aus der Bindung an Aluminium (P_{Al}) während der NH_4F -Extraktion in Lösung gehen, durch Fe(III) -Ionen wieder ausgefällt werden können (p_{Fe}). In den Tabellen 12 und 13 weisen die in Klammern gesetzten Ziffern der Nebenreaktionen auf die Deutung des experimentellen Befundes hin. Das Symbol (2) in der P_{Ca} -Spalte der Tabelle 12 besagt z.B., daß wir uns dieses Ergebnis durch sekundäre Ausfällung von Calciumphosphat während der NaOH -Extraktion erklären können.

Um zu prüfen, ob die von uns versuchte Erklärung diskutabel ist, haben wir uns durch Überschlagsrechnungen ein Bild davon verschafft, ob und unter welchen Bedingungen die einzelnen Nebenreaktionen ablaufen können. Überschlagsrechnungen deshalb, weil es nicht möglich ist, einen streng verbindlichen Wert für die Löslichkeitsprodukte der Sesquioxid- und Calciumphosphate anzugeben. Die Angaben der einzelnen Autoren weichen etwas voneinander ab. Daraus rechtfertigt es sich auch, daß wir mit Konzentrationen statt Aktivitäten gerechnet haben. Lediglich bei Ermittlung des pH-Wertes der 0.5 n H_2SO_4 und der 0.1 n NaOH wurde der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt.

Die folgenden quantitativen Überlegungen geben weiterhin nur einen Hinweis auf die Lage der Dissoziations- und Assoziationsgleichgewichte. Über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (Nachdissoziation P-fällender Kationen, Fällung von Phosphaten) sagen sie nichts aus.

4.2.2.1. P-Verschiebungen zwischen den P_{anorg} -Fraktionen

Nebenreaktionen während der NH_4F -Extraktion:

Während der Extraktion mit neutraler 0.5 n NH_4F -Lösung wäre eine sekundäre Ausfällung des gelösten Phosphats durch Fe(III) - oder durch Ca -Ionen denkbar. Nehmen wir an, daß durch die Vorbehandlung der Bodenprobe mit NH_4Cl -Lösung alle austauschbaren Ca -Ionen entfernt worden sind, dann ist die Fällung von Calciumphosphat nur bei einem CaCO_3 -haltigen Boden diskutierbar, der gemäß dem Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung Ca -Ionen in die Lösung schickt. Es läßt sich aber zeigen, daß in einer neutralen Lösung, die 0.5 n an Fluorid ist, die Ca -Ionen-Konzentration durch Fällung von Calciumfluorid auf einen so niedrigen Wert herabgedrückt ist, daß eine Fällung von CaHPO_4 nicht mehr in Frage kommt. Bei pH 7 würde ja zunächst CaHPO_4 ausfallen. Für die Fällung von CaF_2 setzen wir $\text{pK}_L = 10.46$ (F. SEEL (1955)) und für die Fällung von CaHPO_4 $\text{pK}_L = 6.66$ (T.D. FARR (1950)). In einem Boden mit 100 ppm P_{Al} wird dann eine Fällung von CaHPO_4 erst ab $4 \cdot 10^{-1}$ mg Ca/ml eintreten, eine Fällung von CaF_2 hingegen bereits ab $3 \cdot 10^{-5}$ mg Ca/ml .

Eine Fällung von Phosphat durch Fe(III) -Ionen scheint dagegen diskutierbar. S.C. CHANG u. M.L. JACKSON (1957a) geben für den Vorgang



pK_L -Werte von 33-35 an. Die Löslichkeit nimmt mit den Konzentrationen der fällenden Reagenzien zu. Da Löslichkeitsprodukte heterogene Gleichgewichte sind, hängen sie in hohem Maße vom Verteilungsgrad der festen Stoffe ab, der seinerseits durch die Konzentration der fällenden Reagenzien beeinflusst wird. Legen wir die angegebenen pK_L -Werte zugrunde, dann ergibt sich, daß in Anwesenheit von Fe(OH)_3 bei pH 7 eine P-Konzentration von 1.4 - 140 $\mu\text{g P}/\text{ml}$ möglich ist. Da unter den Bedingungen unserer Extraktion die Konzentrationen an Fe(III) -, OH - und HPO_4 -Ionen gering sind, wird die tat-

sächliche P-Löslichkeit näher an der unteren Grenze liegen.

Wie aus den Untersuchungen von C.V.FIFE (1959a) hervorgeht, wird die Festlegung von Phosphat an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Bildung des Fluoferrations in 0.5 n NH_4F -Lösung von pH 7 nicht unterbunden.

Nebenreaktionen während der NaOH-Extraktion:

Während der Extraktion mit 0.1 n NaOH ist eine Fällung der gelösten Phosphationen durch Ca-Ionen denkbar. Als schwer lösliche Verbindung kommt besonders der Hydroxylapatit in Frage. N.BJERRUM (1949) gibt für dessen Löslichkeit $\text{pK}_L = 6.5$ an. Hierbei ist die Beziehung

$$\text{pK}_L = 5 \text{ pCa}^{++} + 3 \text{ pHPO}_4^{''} - 4 \text{ pH}^{\circ}$$

zugrundegelegt. Hieraus ergibt sich, daß bei einem Boden mit 100 ppm extrahierbarem P_{Fe} eine Ausfällung des gelösten Phosphats beginnt, sobald die Ca-Konzentration den Wert $4.0 \cdot 10^{-3}$ g Ca/50ml überschreitet. Es ist durchaus vorstellbar, daß diese minimale Ca-Ionen-Konzentration bereits durch das Löslichkeitsprodukt von calciumreichen Plagioklassen überschritten wird, so daß an deren Oberfläche eine sekundäre Fällung von Calciumphosphat stattfinden kann. Auch der Ca-Sättigungsgrad der Tonminerale dürfte trotz der NH_4Cl -Behandlung, die der Fraktionierung vorausgeht, noch so groß sein, daß eine Ausfällung von Calciumphosphat im Schwarmwasser möglich ist. Besonderes Gewicht hat die Fällung von Hydroxylapatit in Bodenproben, die noch Calciumcarbonat enthalten. Nach F.SEEL (1955) gilt für das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat $\text{pK}_L = 7.92$. In 0.1 n NaOH liegt fast alles Carbonat als CO_3 -Ion und nur weniger als 1 % als HCO_3 -Ion vor. Unterstellen wir für unsere Berechnung, daß die 0.1 n NaOH carbonatfrei ist, dann beträgt also die Ca-Ionen-Konzentration im Gleichgewicht mit Calciumcarbonat $10^{-3.96}$ mg Ca/ml. Die mögliche P-Konzentration wäre im System Calciumcarbonat/Hydroxylapatit auf $3 \cdot 10^{-8}$ g P/ml herabgedrückt. Hierbei ist wieder die von

N.BJERRUM angegebene Löslichkeit des Hydroxylapatits zugrundegelegt. Auch wenn wir uns auf die Angaben anderer Autoren stützen, kommen wir zu ähnlichem Ergebnis.

I.GREENWALD (1942) hat für die Löslichkeit von Tricalciumphosphat der Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pK_L -Werte von 5.97 bis 14.43 ermittelt. Diese pK_L -Werte beziehen sich auf die Gleichung:

$$\text{pK}_L = 3 \text{ pCa}^{++} + 2 \text{ pHPO}_4'^{-} - 2 \text{ pH}^+$$

Für das $\text{CaCO}_3/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -System errechnet sich nach diesen Angaben eine P-Löslichkeit von $1.83 \cdot 10^{-5}$ g P/ml bis $9.9 \cdot 10^{-10}$ g P/ml.

L.E.HOLT, V.K.LAMER u. H.B.CHOWN (1925) haben für die Löslichkeit von Tricalciumphosphat einen pK_L -Wert von 32.5 ermittelt. Die Kalkulation der pK_L -Werte nahmen sie nach der Gleichung

$$\text{pK}_L = \text{pCa}^{++} + \text{pHPO}_4'^{-}$$

vor. Aus diesem Wert ergibt sich in Gegenwart von Calciumcarbonat eine Phosphatlöslichkeit von $1.86 \cdot 10^{-5}$ g P/ml.

Daß es sich bei den von I.GREENWALD sowie L.E.HOLT u.a. untersuchten Calciumphosphaten tatsächlich nicht um Tricalciumphosphat gehandelt haben dürfte, ist in unserem Zusammenhang belanglos. Es wird auf jeden Fall deutlich, daß eine Fällung von Calciumphosphat, besonders in calciumcarbonathaltigen Bodenproben während der NaOH-Extraktion möglich ist, was ja auch durch den eigenen experimentellen Befund bestätigt wird.

Nebenreaktionen während der H_2SO_4 -Extraktion:

Während der Extraktion mit $0.5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ ist als Nebenreaktion die Fällung von Eisen(III)- und Aluminiumphosphaten denkbar.

Für die Löslichkeit des Eisen(III)phosphats der Formel $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ können wir uns wieder auf die Werte von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON (1957a) stützen. Für die Löslichkeit

von Aluminiumphosphat der Formel $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ wurden pK_L -Werte von 28 bis 33 ermittelt (J.A.KITTRICK u. M.L.JACKSON (1955), S.C.CHANG u.M.L.JACKSON (1957a), C.V.COLE u. M.L.JACKSON (1951)). Diese Werte beziehen sich auf die Gleichung:

$$\text{pK}_L = \text{pAl}''' + \text{pH}_2\text{PO}_4'' + 2 \text{pOH}'$$

Wir setzen wieder fest, daß aus unserer Bodenprobe 100 ppm P während der H_2SO_4 -Extraktion in Lösung gehen. Eine Ausfällung von Eisen(III)phosphat wird dann eintreten können, wenn eine Eisen(III)ionen-Konzentration von 3 bis 300 γ Fe/ml überschritten wird. Zur Ausfällung von Aluminiumphosphat sind mindestens 130 γ Al/ml bis 13.2 g Al/ml notwendig. Die kritische Konzentration an Al- und Fe(III)-Ionen dürfte wiederum näher an der unteren Grenze liegen. Eine Ausfällung von Eisen(III)phosphat während der H_2SO_4 -Extraktion erscheint also durchaus möglich, eine Fällung von Aluminiumphosphat dagegen wenig wahrscheinlich. Bei Interpretation dieser Werte müssen wir aber noch berücksichtigen, daß der pK_L -Wert für $\text{Al}(\text{OH})_3$ 32.72 (W.M. LATIMER u. J.H.HILDEBRAND (1950)) und für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 37.0 (A.B.LAMB u. A.C.JACQUES (1938)) beträgt. Dies bedeutet, daß bei gleichen pH die Aktivität der Al-Ionen wesentlich größer ist als die der Fe(III)-Ionen. Deshalb ist die Chance einer Ausfällung von Aluminiumphosphat nicht viel geringer, als die einer Fällung von Eisen(III)phosphat.

Eisen(III)phosphat, das in dieser Extraktionsstufe sekundär ausgefällt wird, erscheint als $\text{red.sol.P}_{\text{Fe}}$ während der Dithionit/Citrat-Behandlung wieder. Ausgefälltes Aluminiumphosphat geht während der Extraktion des $\text{occl.P}_{\text{Al}}$ wieder in Lösung.

Nebenreaktionen während der Citrat/Dithionit-Extraktion:

Es bleibt nun noch zu diskutieren, durch welche Nebenreaktionen gelöstes Phosphat während der Citrat/Dithionit-Behandlung aus der Lösung entfernt werden kann. Eine Fällung von CaHPO_4 ist denkbar, doch dürften die dazu nötigen Voraussetzungen

selten erfüllt sein. Die pH-Werte im Dithionit/Citrat-Extrakt liegen nach Abschluß der Reaktion bei $\text{pH } 7.0 \pm 0.5$. Eine Ausfällung von CaHPO_4 ist deshalb, bei 100 γ P im Extrakt, erst möglich, sobald die Calciumionen-Konzentration den Wert 400 γ Ca/ml überschreitet. Da jedoch der Citrat/Dithionit-Behandlung die H_2SO_4 -Extraktion vorangeht, ist es unwahrscheinlich, daß noch so viel Ca-Ionen in Lösung gehen können. Nur in Bodenproben, deren Gehalt an Calciumcarbonat so hoch ist, daß durch die 1-stündige H_2SO_4 -Extraktion nicht alles Carbonat gelöst werden konnte, erscheint eine Fällung von CaHPO_4 an der Oberfläche der Carbonatpartikel möglich. Das durch diese Nebenreaktion aus der Lösung entfernte Phosphat wird durch die abschließende Extraktion mit 0.5 n NH_4F -Lösung nicht mehr erfaßt.

Bei Errechnung der zur Fällung von CaHPO_4 nötigen Calciumionen-Konzentration haben wir den von T.D.FARR (1950) angegebenen Wert $\text{pK}_L = 6.66$ eingesetzt. Er gilt für die Gleichung:

$$\text{pK}_L = \text{pCa}^{++} + \text{pHPO}_4^{--}$$

Die von L.E.HOLT u.a. (1925) sowie N.BJERRUM (1949) ermittelten pK_L -Werte 6.4 und 6.57 weichen von dem Wert T.D.FARRS nur unbedeutend ab.

Der in Tabelle 14 dargestellte negative Fehler der Citrat/Dithionit-Extraktion ist jedoch nicht durch die Extraktion, sondern durch die Weiterverarbeitung des Extraktes bedingt. S.C.CHANG u. M.L.JACKSON entfernen die Fe(III) -Ionen durch Fällung als Fe(OH)_3 aus dem Extrakt, dabei können Phosphationen mitgerissen und eingeschlossen werden. Durch einen kleinen Versuch haben wir uns davon überzeugt.

Einem alq.T. des Citrat/Dithionit-Extraktes der gleichen Bodenprobe Ws 1 (B)₁ wurden 5, 20 und 40 γ P vor der Eisenabscheidung zugesetzt. Der negative Fehler betrug 10, 16 und 22 % der zugegebenen P-Menge. Um diese Fehlermöglichkeit zu beseitigen, haben wir bei unseren Analysen von einer Ab-

scheidung der Fe(III)-Ionen durch Fällung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abgesehen. Nach Oxydation des Citrats und des überschüssigen Dithionits wurden die Fe(III)-Ionen im Reduktionsrohr nach Jones reduziert. Daß wir zugesetzte Mengen P in jedem Fall wiederfinden konnten, zeigt, daß die von uns gewählte Modifikation den störenden Einfluß der Fe(III)-Ionen wirksam beseitigt. Überdies ist die Arbeitsvorschrift von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON in diesem Punkte umständlicher als die hier empfohlene Lösung.

Nebenreaktionen während der abschließenden NH_4F -Extraktion:

Während der letzten Extraktionsfolge sind kaum störende Nebenreaktionen zu befürchten. Die in Lösung gehenden P-Mengen sind sehr gering, phosphat-fällende Kationen durch die vorausgehenden Extraktionsschritte weitestgehend entfernt.

4.2.2.2. P-Verlust während der P_{anorg} -Fraktionierung

In der bisherigen Diskussion versuchten wir nur verständlich zu machen, wodurch Verschiebungen während der P_{anorg} -Fraktionierung bedingt sein können. Offen ist noch die Frage, warum von den 100 γ P, die wir dem NaOH-Extrakt zusetzten, insgesamt nur rund 90 γ P bei der Probe Ws 1 (B)₁ und rund 72 γ P bei der Probe Ws 5 C wiederzufinden waren. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß durch die NaCl-Waschungen, die den einzelnen Extraktionsschritten zwischengeschaltet sind, locker gebundenes Phosphat ausgewaschen wird. Locker gebunden deshalb, weil es während der Extraktion sorptiv gebunden oder sekundär gefällt wurde. Da dieses Phosphat nur locker gebunden ist, kann sich das durch die NaCl-Waschung gestörte Lösungsgleichgewicht rasch wieder einstellen. Wir haben die P-Menge im NaCl-Waschwasser des NaOH-Extraktes analysiert. Das Ergebnis war, daß in der Probe Ws 1 (B)₁ rund 6 γ P mehr enthalten waren, als aus der Verdünnung des nach dem Dekantieren verbliebenen NaOH-

Restes erwartet werden konnte. In der Probe Ws 5 C - sie hatte einen hohen Carbonatgehalt - waren es 10 μ P mehr. In diesem Fall wird unser Ergebnis auch durch Versuche von C.V.COLE, St.R.OLSEN a. C.O.SCOTT (1951) gestützt. Sie konnten in Austauschstudien mit ^{32}P zeigen, daß nahezu das gesamte, an CaCO_3 sorptiv gebundene Phosphat rasch austauschbar war. Von dem, bei hohen P-Konzentrationen, an CaCO_3 ausgefälltem CaHPO_4 waren noch knapp 1/3 rasch austauschbar.

Da die Probe Ws 5 C einen hohen Carbonatgehalt aufweist, kann auch durch die Nebenreaktion (5) der Figur 7 P aus der Lösung entfernt und somit nicht mehr extrahiert worden sein.

4.2.2.3. Zusammenfassung

Fassen wir das Ergebnis der bisherigen Diskussion kurz zusammen:

1. Die in Figur 7 aufgezeigten Nebenreaktionen führen während der Extraktion zu einer Verschiebung des Phosphats zwischen den einzelnen P_{anorg} -Fraktionen. Das Analysenergebnis nach der Methode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON entspricht deshalb nicht ganz der tatsächlichen Verteilung. In den ersten drei Fraktionen wird weniger, in den letzten beiden mehr Phosphat gefunden, als im Boden ursprünglich in diesen Bindungsformen vorliegt.
2. Die extrahierbare Gesamtmenge P wird durch Nebenreaktionen nur bei Böden mit besonders hohem Carbonatgehalt nennenswert verringert.

4.3. Verbesserung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

4.3.1. Diskussion der Möglichkeiten zur Verbesserung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Kann man das Ausmaß der störenden Nebenreaktionen verringern? Wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, kann während der

Extraktion sekundäre Fällung einer schwer löslichen anorganischen P-Verbindung eintreten, sobald deren Löslichkeitsprodukt überschritten ist. Um diese Reaktion als Fehlerquelle auszuschalten, müssen wir also die Konzentrationen der Phosphationen und der P-fällenden Kationen während der Extraktion so gering wie möglich halten.

M.O.GHANI (1943) ebenso C.H.WILLIAMS (1950) setzen während der CH_3COOH -Extraktion im Zuge ihrer Fraktionierung, die die Auflösung von Mono- und Dicalciumphosphat zum Ziele hat, 8-Oxychinolin zur komplexen Bindung von Al- und Fe(III)-Ionen zu. Dadurch soll eine sekundäre Fällung von Sesquioxiddphosphaten verhindert werden. Wir haben unter 4.1.2. darauf hingewiesen, daß die Fraktionierung auf einer Verschiebung von Lösungsgleichgewichten beruht. Dabei ist es grundsätzlich gleichgültig, ob z.B. zur Auflösung von Aluminiumphosphat Al-Ionen durch komplexe Bindung an Fluorid oder an 8-Oxychinolin aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt werden. M.O.GHANI ebenso C.H.WILLIAMS erfassen also während der CH_3COOH -Extraktion nicht nur Calciumphosphate, sondern auch schon einen mehr oder weniger großen Teil der Sesquioxiddphosphate.

An dieser Stelle muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß auch bei der Methode nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON im neutralen 0.5 n NH_4F -Extrakt ein Teil der Calciumphosphate in Lösung gehen kann. Aus der Diskussion der Nebenreaktionen unter 4.2.2.1. ging ja hervor, daß das Löslichkeitsprodukt von CaF_2 geringer ist als das von CaHPO_4 . Da aber der dadurch bedingte Fehler kaum größer als 10 % sein kann, wurde trotzdem an der Auftrennung der Sesquioxiddphosphate durch neutrale NH_4F -Lösung festgehalten. Eine andere Trennungsmöglichkeit ist bisher nicht versucht worden. Daß der Fehler nicht größer als 10 % sein kann, geht aus dem Fraktionierungsergebnis von C-Horizontproben aus kalkreichen Schottern hervor.

Um die Konzentrationen der Phosphationen und phosphatfällenden Kationen während der Extraktion gering zu halten, bleibt uns deshalb nur die Möglichkeit der Perkolation. Schon W.JAHN-DEESBACH (1956) hat bei seinen Untersuchungen das Extraktionsmittel perkoliert. Wir haben daher einige unserer Bodenproben auf Glasfiltertiegeln verschiedenster Körnung bei Unterdruck extrahiert. Es war dabei zwar möglich eine genügend große Perkulationsgeschwindigkeit zu halten, das Perkolat war jedoch trübe. An den mitgerissenen Tonteilchen fixiertes Phosphat geht damit der weiteren Fraktionierung verloren. Bei weiteren Extraktionen wurde deshalb versucht, Tonteilchen im Filtrationsgerät "Stefi 4" durch Membranfilter entsprechender Porenweite zurückzuhalten. Nun war zwar das Filtrat klar, die Perkulationsgeschwindigkeit aber fiel, besonders während der 17-stündigen Extraktion mit 0.1 n NaOH, viel zu stark ab. Es ist also außerordentlich schwierig, bei klarem Perkolat gleichzeitig auch eine hohe Perkulationsgeschwindigkeit zu erreichen.

Wir haben uns deshalb zur sukzessiven Extraktion entschlossen. Sie ist eine Annäherung an die Perkolation; die Perkolation kann man ja als eine sukzessive Extraktion mit unendlich vielen Extraktionsschritten auffassen. Die Annäherung ist dabei umso vollkommener, je größer die Zahl der Extraktionsschritte ist.

4.3.2. Abänderung der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Die von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON angegebenen Extraktionszeiten wurden in mehrere kurze Zeitabschnitte unterteilt. Bei der ersten Extraktion mit 0.5 n NH_4F -Lösung und bei der Extraktion mit 0.5 n H_2SO_4 haben wir nach 5, 15 und 30 Minuten, vom Beginn der Extraktion an gerechnet, das Lösungsmittel erneuert. Die Zeitabschnitte waren also 5, 10, 15 und 30 Minuten; die Gesamtextraktionszeit blieb daher unverändert 1 Stunde.

Die Zeitdauer der Extraktion mit 0.1 n NaOH hingegen haben wir auf 30.5 Stunden verlängert. Die Zeitabschnitte waren 1/2, 1, 3, 4, 4, 4 und abschließend 14 Stunden. Die zunehmende Dauer der Zeitabschnitte ist dem Lösungsvorgang angepaßt.

In den letzten beiden Extraktionsstufen wurde darauf verzichtet, sukzessive zu extrahieren, da hier Nebenreaktionen nicht ins Gewicht fallen. Ein Fehler kann hier nur - wie unter 4.2.2. erwähnt - bei besonders carbonatreichen Proben entstehen.

Eine wirksamere Entfernung der austauschbaren Ca-Ionen gelang durch eine etwas andere Vorbehandlung. Die n NH_4Cl -Lösung von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON wurde in Anlehnung an A. MEHLICH (1948) durch Triäthanolamin/HCl-Lösung von pH 7 abgepuffert. Mit dieser Lösung wurden die Bodenproben 4 mal je 5 Minuten geschüttelt. Abschließend haben wir nochmals 5 Minuten mit n NH_4Cl -Lösung von pH 7 geschüttelt. Dies erwies sich deshalb als notwendig, da zurückbleibendes Triäthanolamin die photometrische P-Bestimmung im anschließenden NH_4F -Extrakt stören kann.

Die Einzelheiten unserer Arbeitsweise sind im Abschnitt 3.4.7. beschrieben.

4.3.3. Überprüfung der von uns abgeänderten P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON

Den Erfolg unserer Arbeitsweise überprüften wir an den Proben der Mineralbodenhorizonte der Profile Pseudogley-Stagnogley Dießen, Pseudogley Kaufbeuren I, Parabraunerde Kaufbeuren II und zweischichtige Braunerde Traunstein. Für die ersten drei Extraktionsstufen wurde eine Zeitkurve aufgestellt. Die mit der ursprünglichen und mit der abgewandelten Arbeitsvorschrift erhaltenen Ergebnisse haben wir miteinander verglichen.

4.3.3.1. Zeitkurven der Extraktion

Die Zeitkurven der Extraktion sollten uns vor allem Aufschluß darüber geben, ob die einzelnen Extraktionszeiten ausreichend bemessen sind und ob sich die verschiedenen Bodenproben im Verlauf der Lösungsprozesse bemerkenswert voneinander unterscheiden. Zur Aufstellung der Zeitkurven war P nach jedem Zeitabschnitt der einzelnen Extraktionsstufen gesondert zu bestimmen. Die Figuren 8, 9, 10 und 11 zeigen das Ergebnis. In jedem Kurvenpunkt ist die Summe des bereits extrahierten Phosphors aufgetragen.

Sehen wir zunächst von der zweischichtigen Braunerde Traunstein ab, so zeigt das Ergebnis, daß die Extraktionszeiten hinreichend bemessen waren. Im jeweils letzten Zeitabschnitt der einzelnen Extraktionsstufen gingen keine oder zumindest keine nennenswerten P-Mengen mehr in Lösung. Bei den Proben der zweischichtigen Braunerde Traunstein bringen zwar die letzten Extraktionsfolgen absolut gesehen noch beträchtliche P-Mengen, verglichen mit den bereits extrahierten P-Mengen ist dieser Zuwachs jedoch ebenfalls gering.

Der Ablauf der Lösungsvorgänge wies bei den verschiedenen Bodenproben keine bemerkenswerten Unterschiede auf.

4.3.3.2. Vergleich der P_{anorg} -Fraktionierung nach der abgeänderten Methode mit der nach der Originalvorschrift

In den Figuren 12, 13, 14 und 15 ist das Ergebnis des Methodenvergleiches dargestellt. Im folgenden sei die abgeänderte Arbeitsvorschrift kurz als Methode I, die Originalvorschrift als Methode II bezeichnet. An diesem Ergebnis interessiert zunächst nur die unterschiedliche Verteilung der von beiden Methoden extrahierten Gesamt-P-Mengen auf die einzelnen Fraktionen. Die durch beide Methoden aus den einzelnen Proben insgesamt extrahierten P-Mengen waren jedoch nicht immer gleich groß. Zum besseren Vergleich sind

Fig. 8, 9, 10 u. 11: Zeitkurven der Extraktion des freien Aluminiumphosphat-, Eisenphosphat- und Calciumphosphat-Phosphors

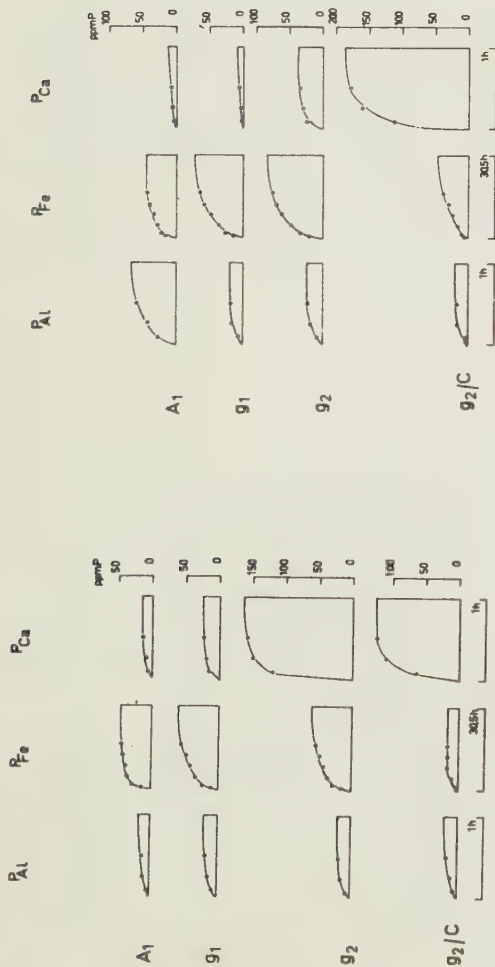


Fig. 9: Pseudogley Kaufbeuren I aus Lösslehm

Fig. 8: Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Grundmoräne

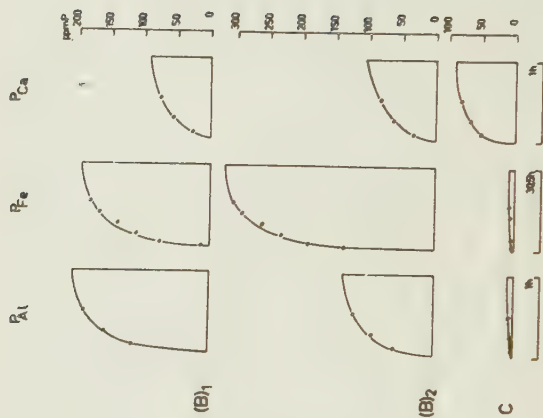


Fig. 10: Parabraunerde Kaufbeuren II
aus Löss

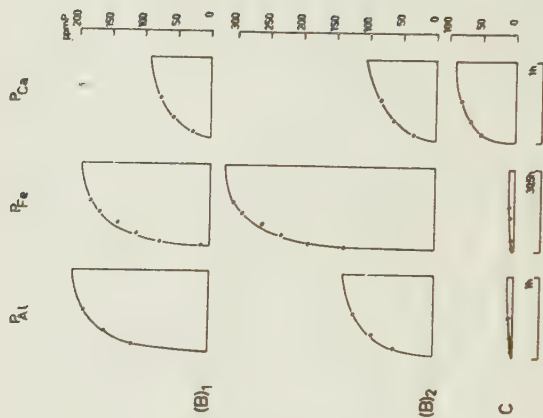


Fig. 11: Zweischichtige Braunerde Traunstein
aus überdecktem Schotter

Fig. 12, 13, 14 u. 15: Vergleich der P_{anorg} -Fraktionierung nach der abgeänderten Methode (□) mit der nach der Originalvorschrift von S.C.CHANG u. M.L. JACKSON (■).

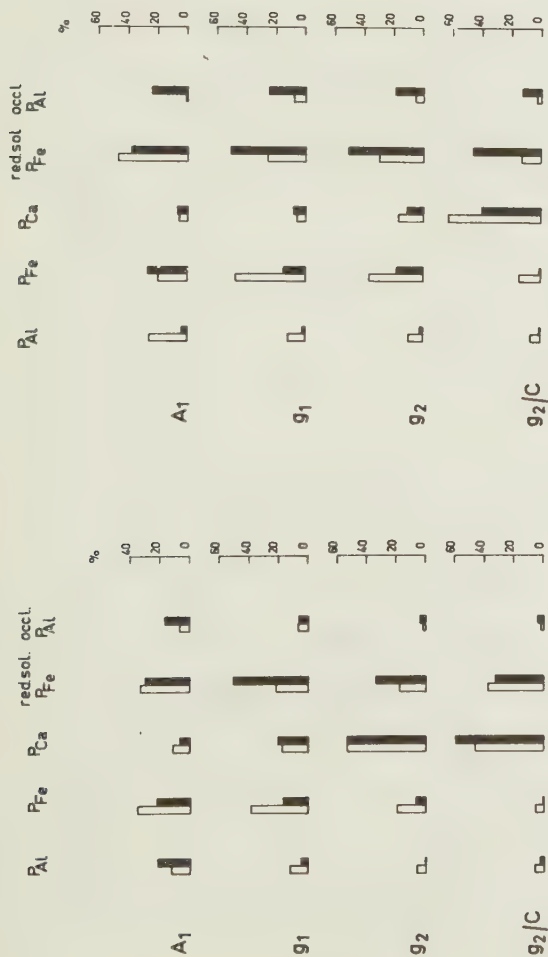


Fig. 13: Pseudogley Kaufbeuren I aus Lösslehm

Fig. 12: Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Grundmoräne

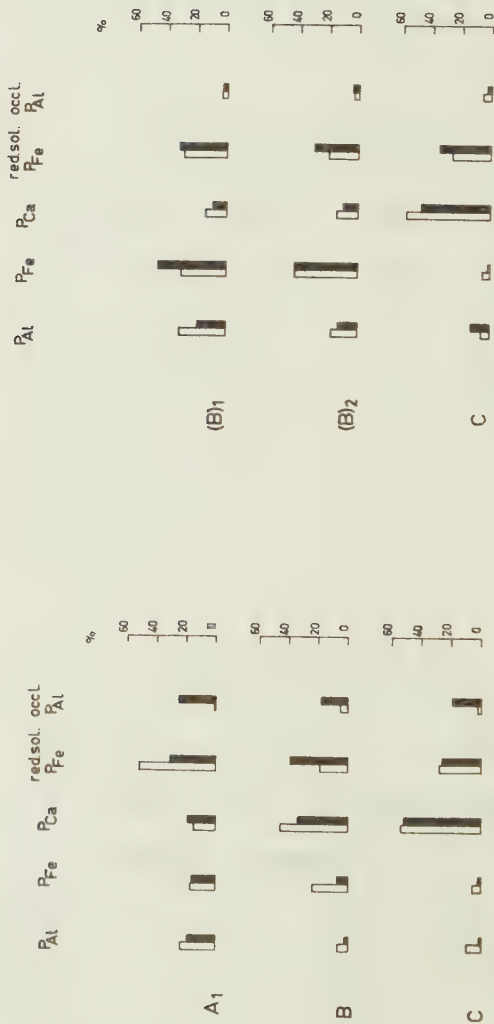


Fig. 14: Parabraunerde Kaufbeuren II
aus Löß

Fig. 15: Zweischichtige Braunerde Traunstein
aus überdecktem Schotter

deshalb alle Ergebnisse auf diejenige P-Menge bezogen, die von der jeweiligen Methode insgesamt aus einer Probe extrahiert wurde.

Hierbei ergibt sich, daß Methode I im allgemeinen in den ersten drei Fraktionen mehr, in den letzten beiden weniger erbringt als Methode II. Der Unterschied in der dritten Extraktionsstufe ist dabei nicht besonders ausgeprägt. Ein abweichendes Verhalten zeigen die A-Horizonte. Bei Pseudogley Kaufbeuren I extrahiert Methode I in der zweiten Fraktion weniger, bei Pseudogley-Stagnogley Dießen in der ersten Extraktionsstufe weniger aus dem A-Horizont. In allen 3 untersuchten A-Horizont-Proben liegen die mit Methode II in der vierten Fraktion erhaltenen Ergebnisse niedriger. Eine Erklärung dafür läßt sich nicht geben, doch liegt das möglicherweise im Humusgehalt dieser Proben begründet. Daß aus der red.sol.P_{Fe}-Fraktion der Proben Pseudogley-Stagnogley Dießen g₂/C und Parabraunerde Kaufbeuren II C Methode II weniger P extrahiert, kann durch den Ablauf der Nebenreaktion (5) der Figur 7 verursacht sein.

In Tabelle 15 sind die Analysenergebnisse aller 14 Proben, für beide Methoden getrennt, zusammengefaßt. In jeder Fraktion sind die aus allen 14 Proben extrahierten ppm P summiert. Unbeeinflusst von den einzelnen Abweichungen bleibt die oben herausgestellte Tendenz ersichtlich. Daß bei Methode II die Summe der extrahierten Gesamtmengen P höher liegt, dürfte durch die ungleiche Einwaage bedingt sein. S.C.CHANG u. M.L.JACKSON wiegen nur 1 g Boden zur Fraktionierung ein. Wir haben uns jedoch bei Anwendung ihrer Arbeitsvorschrift entschlossen, 2 g Boden einzuwägen. Da man die Fraktionierung nur an ungemahlten und damit schlecht homogenisierten Proben vornehmen kann, wird durch eine Erhöhung der Einwaage die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, insbesondere in der red.sol.P_{Fe}-Fraktion, verbessert. Überdies verbleiben wir

damit bei der photometrischen P-Bestimmung trotz Aufstellung der Zeitkurve noch in einem günstigen Meßbereich.

Tab.15: Vergleich der Originalmethode nach S.C.CHANG u. M.L.JACKSON (II) mit der abgeänderten Arbeitsweise (I)

	I		II	
	ppm P	% P	ppm P	% P
ΣP_{Al}	652.82	16.34	393.11	9.38
ΣP_{Fe}	1 062.69	26.60	907.42	21.66
ΣP_{Ca}	1 099.60	27.52	1 004.08	23.97
$\Sigma \text{red.sol.}$	1 039.66	26.02	1 429.40	34.12
P_{Fe}				
$\Sigma \text{occl.}$	140.67	3.52	455.17	10.86
P_{Al}				
	3 995.44	100.00	4 189.18	99.99

4.3.3.3. Schlußfolgerung

Wie können wir nun die unterschiedliche Verteilung des extrahierten Phosphors auf die einzelnen Fraktionen erklären?

Man könnte annehmen, daß in den letzten beiden Fraktionen nicht nur eingeschlossene, sondern auch frei zugängliche, aber stark gealterte Sesquioxidphosphate erfaßt werden. Es ist denkbar, daß diese schlecht extrahierbaren Sesquioxidphosphate durch die sukzessive Extraktion nach Methode I schon während der ersten beiden Extraktionsstufen stärker in Lösung gebracht werden, als durch Methode II. In den letzten beiden Fraktionen würde dann natürlich Methode I entsprechend weniger Phosphor in Lösung bringen. Für die unterschiedliche P_{Al} -Extraktion kann dieser Erklärungsversuch nicht zutreffen bei den Proben: Pseudogley-Stagnogley Dießen g_1 und g_2 , Parabraunerde Kaufbeuren II B, Pseudogley Kaufbeuren I g_1 , g_2 und g_2/C . Um die Unterschiede in der P_{Fe} -Extraktion zu erklären,

reicht diese Begründung nicht aus für die Proben: Pseudogley-Stagnogley Dießen g_2/C , zweischichtige Braunerde Traunstein C, Parabraunerde Kaufbeuren II A, B und C, Pseudogley Kaufbeuren I A. In diesen Fällen geht nämlich aus den entsprechenden Zeitkurven der Extraktion hervor, daß schon nach der halben Extraktionszeit weiterer Phosphor nicht mehr in Lösung zu bringen war. Wir können deshalb annehmen, daß in diesen Proben auch die Methode II all den Phosphor in Lösung brachte, der durch Methode I extrahierbar war.

Die unterschiedliche Verteilung des extrahierten Phosphors kommt erst sekundär dadurch zustande, daß das gelöste Phosphat während der Extraktion nach Methode II durch die in Figur 7 aufgezeigten Nebenreaktionen aus der Lösung entfernt und zwischen den Fraktionen verschoben wurde. Die beobachteten Verteilungsunterschiede entsprechen genau denen, die wir erwarten müssen, wenn Methode II stärker unter Nebenreaktionen leidet als Methode I.

Die Ergebnisse zeigen also, gestützt auf die vorhergehende Diskussion unter 4.2.2., daß durch die Abänderung der Originalmethode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON das Ausmaß der Nebenreaktionen zumindest herabgesetzt ist. Daß die Nebenreaktionen ganz zu beseitigen waren, läßt sich aus dem vorliegenden Material nicht ableiten. Bei der Interpretation der Ergebnisse der P_{anorg} -Fraktionierung darf man also nicht übersehen, daß auch die abgewandelte Methode noch unter einem, wenn auch geringeren systematischen Fehler leidet.

5. Untersuchungen zur P-Mineralisierung im Brutversuch

5.1. Die P-Mineralisierung und ihre Bedeutung für die Ernährung der Pflanze

Hat man die Vorräte an anorganisch und organisch gebundenem Phosphor in einem Boden bestimmt, so kann daraus noch nicht das P-Angebot an die Vegetation abgeschätzt werden. Der organisch gebundene Phosphor wird ja ebenso wie der organisch gebundene Stickstoff im wesentlichen erst durch mikrobielle Mineralisierung verfügbar. Wir müssen also eine Vorstellung über die Mineralisierungsgeschwindigkeit gewinnen.

Die Vermutung, daß die P_{org} -Vorräte im Zuge ihrer langsamen mikrobiellen Mineralisierung durch die Pflanze ausgenutzt werden, stützte sich lange Zeit allein auf die Tatsache, daß die P_{org} -Konzentrationen im Boden nach Kultivierung abnehmen. So fand C.J.SCHOLLENBERGER (1920) bei der Untersuchung von 12 Ohio-Böden, daß die P_{ges} - und P_{org} -Konzentrationen in rund 50 Jahren um durchschnittlich $1/4$ abgesunken waren. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch R.W.PEARSON (unveröffentlichte Ergebnisse, Iowa Agr.Exp. Sta., zitiert durch C.A.BOWER (1949)) bei einer Gegenüberstellung von 8 jungfräulichen und 8 kultivierten Iowaböden.

Später hat man versucht, die P-Mineralisierung im Brutversuch zu studieren (R.W.PEARSON, A.G.NORMAN u. CHUNG HO (1941), C.A.BOWER (1949), A. KAILA (1948), L.M.THOMPSON u. C.A.BLACK (1949), L.M.THOMPSON, C.A.BLACK u. J.A.ZOELLNER (1954), L.M.THOMPSON, C.A.BLACK u. F.E.CLARK (1948), A.van DIEST u. C.A.BLACK (1959)). Daß der P-Mineralisierung zumindest bei höheren Bodentemperaturen eine unmittelbare Bedeutung für die Ernährung der Pflanze zukommt, wird durch eine Arbeit von M.T.EID, C.A.BLACK u. O.KEMPTHORNE (1951) wahrscheinlich gemacht. Auch die Untersuchung von A.van DIEST u.C.A.BLACK (1959) bestätigt die Erwartung, daß die P-Mineralisierung zur Ernährung der Pflanze beiträgt.

5.2. Zur Bestimmung der P-Mineralisierung im Brutversuch

Die P-Mineralisierung läßt sich ebenso wie die N-Mineralisierung am zweckmäßigsten im Brutversuch studieren. Um vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, ist es dabei notwendig, Temperatur, Feuchtigkeit, Durchlüftung und Lagerungsweise des Materials zu standardisieren. Diese Faktoren sollten allerdings nicht zu stark von den Standortverhältnissen abweichen. In unseren Versuchen beträgt die Brutversuchstemperatur deshalb 20°C . Während sich dabei die N-Mineralisierung ohne weiteres verfolgen läßt, bereitet die Erfassung der P-Mineralisierung Schwierigkeiten, da die P-Mineralisierungsrate bei dieser Temperatur noch sehr gering ist. Die meisten der zitierten Autoren haben deshalb ihre Proben bei Temperaturen von $30-40^{\circ}\text{C}$ bebrütet. Eine ausführliche Untersuchung von L.M.THOMPSON u. C.A.BLACK (1947) zeigt, daß man die P-Mineralisierung durch Anwendung höherer Temperaturen beschleunigen kann. Diese Autoren weisen allerdings selbst darauf hin, daß es zweifellos von größerem unmittelbarem Interesse ist, die P-Mineralisierung bei standortgemäßen tieferen Temperaturen zu verfolgen. Unsere Brutversuche sollen uns vor allem Anhaltspunkte für die P-Versorgung der Vegetation aus dem organisch gebundenem P-Vorrat geben. Höhere Brutversuchstemperaturen wären deshalb nur gerechtfertigt, falls eine Korrelation zwischen den bei hohen und den bei tieferen Temperaturen mineralisierten P-Mengen besteht. Auf den Nachweis eines solchen Zusammenhanges mußte aus Zeitmangel verzichtet werden. Wir versuchten lediglich, trotz der erwähnten Schwierigkeiten, bei 20°C zu brauchbaren Ergebnissen zu kommen.

Wie kann man nun die P-Mineralisierung messen? Da durch die P-Mineralisierung die P_{org} -Konzentration abnimmt, läßt sich die mineralisierte P-Menge als Differenz zwischen den organisch gebundenen Phosphormengen vor und nach der Bebrütung ermitteln. Da die P_{org} -Bestimmung jedoch mit so großen Fehlern behaftet ist, daß die sehr kleinen Mineralisierungsraten im

Bereich dieser Fehler liegen, ermittelten wir die P-Mineralisierung unmittelbar aus der Zunahme des extrahierbaren anorganischen Phosphors. Man darf sich dabei jedoch nicht auf die Extraktion des wasserlöslichen Phosphors beschränken, denn der mineralisierte Phosphor kann ja, wie aus Figur 1 hervorgeht, durch verschiedene Reaktionen wieder aus der Lösung entfernt werden. Man muß deshalb bemüht sein, auch die während der Bebrütung entstehenden schwer löslichen Phosphate zu erfassen. C.A.BOWER (1949) sowie L.M.THOMPSON u. C.A.BLACK (1949) extrahieren ihre Proben mit n H_2SO_4 , A.van DIEST u. C.A.BLACK (1959) mit n HCl und 0.5 n NH_4OH . Wir verwenden als Extraktionsmittel eine wäßrige Lösung, die 0.1 n an HCl und 0.1 n an NH_4F ist. Infolge der Fähigkeit des Fluorions $Fe(III)$ - und Al -Ionen im sauren Bereich als Hexafluoferrat- u. Hexaaluinatkomplex zu binden, dürfte diese Lösung noch besser zur Extraktion des anorganisch gebundenen Phosphors geeignet sein. Eventuell ausgefälltes Calciumphosphat wird ebenfalls mit erfaßt. Die Zunahme an extrahierbarem Phosphat kann als Maß für die P-Mineralisierung während des Brutversuches gewertet werden, genauer als Maß für die Nettomineralisierung. Die Mikroorganismen verwenden ja einen Teil des mineralisierten Phosphors, ebenso wie des mineralisierten Stickstoffs, zum Aufbau ihrer eigenen Körpersubstanz. Es ist uns also nur möglich, die Nettomineralisierung zu erfassen, also die Gesamtmineralisierung vermindert um den Betrag der mikrobiellen Festlegung. Diese Einschränkung gilt selbstverständlich auch für die Ermittlung der P-Mineralisierung aus der Abnahme des organisch gebundenen Phosphors. Die neusynthetisierte Mikrobensubstanz läßt sich ja von der toten organischen Substanz des Bodens nicht trennen.

5.3. Auswahl einer geeigneten P-Bestimmungsmethode

An die P-Bestimmungsmethode waren zwei Forderungen zu stellen. Da im Wasser-Extrakt infolge der niederen Brutversuchstempe-

nur, besonders zu Beginn der Bebrütung, nur geringe P-Mengen zu erwarten waren, mußte die P-Bestimmungsmethode sehr empfindlich sein. Sie durfte außerdem gegen eine Störung durch NO₃-Ionen nicht anfällig sein; in einigen unserer Proben war nämlich eine Nitrifizierung zu erwarten. Da NO₃-Ionen in unserem Milieu die Reduktion der Phosphomolybdänsäure beeinträchtigen, war es unwahrscheinlich, daß eine der sonst in der Bodenuntersuchung üblichen Molybdänblaumethoden hier geeignet ist. Diese Annahme wird durch eine Untersuchung von MAILA (1955) gestützt. M.L.JACKSON (1958) beschreibt allerdings eine Methode, bei der bis zu 100 ppm NO₃-N in der Meßlösung toleriert werden können. Die eigenen Untersuchungen bestätigen das jedoch nicht bestätigen (Tab.16). Wie der Quotient γ P/E zeigt, sinkt die Extinktion mit zunehmender Nitratkonzentration in der Meßlösung.

Tab.16: Überprüfung der Molybdänblaumethode II nach M.L.JACKSON (1958)

ppm NO ₃ -N/Meßlsg.	P/E.1000
0	.0655
100	.0874
200	.0953

Die Durchsicht der in Band Vaß des Handbuches der analytischen Chemie von R.KLEMENT (1953) angeführten Molybdänblaumethoden ergab dagegen eine von I.BERENBLUM u. E.CHAIN (1938) vorgeschlagene Methode infolge ihrer besonderen Eigenart als geeignet erscheinen. Diese Autoren entfernen die Phosphomolybdänre vor der Reduktion durch Extraktion mit Isobutanol aus der wäßrigen Phase. Die Reduktion mit Zinn(II)chlorid erfolgt in der alkoholischen Phase. Sofort nach der Reduktion wird das wäßrige Reduktionsmittel wieder abgetrennt. Diese Arbeitsweise erlaubt einen Überschuß an Reduktionsmittel und

schließt damit eine Störung durch Oxydationsmittel wie Nitrat weitgehend aus. Diese Methode ist außerdem infolge ihrer großen Empfindlichkeit besonders geeignet, kleinste P-Mengen zu erfassen. 10 μ P in 5 ml Extrakt ergeben in Küvetten von 1 cm Schichtlänge eine Extinktion von .300. Nach Angabe der Autoren ist diese Methode auch weitgehend unempfindlich gegenüber Schwankungen in der Säurekonzentration und gegenüber der Anwesenheit von Stoffen, die schwer reduzierbare Molybdän-Komplexe bilden, wie Fluorid, Oxalat, Citrat u.ä.. Es erübrigt sich also das bei allen anderen Molybdänblaumethoden notwendige Einstellen des pH-Wertes im Extrakt und die Zugabe von Borsäure zur komplexen Bindung des Fluorids als Fluoborat-Ion. Bei Einarbeitung dieser Methode haben wir die Vorschrift von I.BERENBLUM u. E.CHAIN in einigen Punkten abgeändert. Die für unsere Zwecke noch etwas zu große Empfindlichkeit ließ sich durch Erhöhung des Isobutanol-Volumens von 10 auf 15 ml etwas herabmindern. Den Zusatz von aq. dest. und 10 n H_2SO_4 haben wir entsprechend größer bemessen und die Schüttel- und Entmischungszeiten standardisiert. Nach Zusatz von 2 ml Äthanol füllen wir die blaue Isobutanollösung sofort zur Photometrierung ab. I.BERENBLUM u. E.CHAIN schlagen dagegen vor, die blaue Isobutanollösung in ein 10 ml fassendes Meßkölbchen zu bringen, den Scheidetrichter mit Äthanol nachzuwaschen und die Lösung im Meßkölbchen mit dieser Waschlösung aufzufüllen. Diese Arbeitsweise dürfte jedoch nicht genauer als die hier vorgeschlagene sein. Das unsaubere Trennen der alkoholischen und der wässrigen Phase während der Extraktion führt beim Auffüllen zum Volumen zu größeren Fehlern als unsere Arbeitsweise. Außerdem ist der von I.BERENBLUM u. E.CHAIN vorgeschlagene Weg zeitraubender und umständlicher.

Unter Berücksichtigung der erwähnten, geringfügigen Veränderungen ergibt sich dann für diese Methode folgende Arbeitsvorschrift: In einen Schütteltrichter nacheinander 5 ml Bodenextrakt, 7 ml aq.dest., 0.75 ml 10 n H_2SO_4 , 2.5 ml 5%iger aq. Ammonmolybdatlösung und 15 ml Isobutanol einpipetieren.

Nach Zugabe von Isobutanol 2 Minuten schütteln, nach weiteren 5 Minuten die wässrige Phase abtrennen und 2 mal mit H_2SO_4 bei einer Schütteldauer von 2 Minuten und einer Entmischungszeit von 5 Minuten waschen. Anschließend die Phosphomolybdänsäure durch ein 30 Sekunden dauerndes Schütteln mit 15 ml einer Reduktionslösung zum Molybdänblau reduzieren. Um diese Reduktionslösung herzustellen, verdünnt man eine Vorratslösung, die 10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml konz. HCl enthält, mit H_2SO_4 im Verhältnis 1:200. Nach dem Entmischen die Reduktionslösung abtrennen, die blaue Isobutanollösung mit 2 ml Äthanol versetzen, kurz von Hand durchschütteln und zur Photometrierung abfüllen.

5.4. Überprüfung der P-Bestimmungsmethode nach I.BERENBLUM u. E.CHAIN

Eine Überprüfung der abgeänderten Methode bestätigte die in sie gesetzten Erwartungen. Sie erwies sich als unempfindlich gegenüber 200 und 400 μ Nitrat, gegen 5 ml 0.1 n HCl und 5 ml 0.1 n NH_4F in der Meßlösung.

Bei Untersuchung der Farbentwicklung zeigte sich ein weiterer Vorteil dieser Methode (Tab.17). Der Extinktionsabfall ist

Tab.17: Untersuchung der Farbentwicklung bei der Methode nach I.BERENBLUM u. E.CHAIN

	15	20	30	40	50	60	Min. nach d. Reduktion
0 μ P	.003	.003	.003	.002	.002	.003	E
10 μ P	.302	.302	.301	.301	.300	.300	E
30 μ P	.895	.895	.895	.895	.895	.895	E
	70	80	90	100	120	360	Min. nach d. Reduktion
0 μ P	.003	.003	.003	.002	.002	.001	E
10 μ P	.299	.298	.298	.298	.297	.280	E
30 μ P	.890	.890	.890	.890	.885	.870	E

sehr gering verglichen mit anderen Molybdänblaumethoden.

Bei der Untersuchung von Bodenextrakten ergaben sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Die reduzierte Phosphomolybdänsäure blieb nicht völlig in der alkoholischen Phase gelöst, sondern verteilte sich auch in der wässrigen Phase der Reduktionslösung. Da das Molybdänblau zwar nicht in n H_2SO_4 , wohl aber in Wasser löslich ist, war zu vermuten, daß es sich zu einem geringen Teil in den Hydratationshüllen mit-extrahierter organischer Stoffe lösen könnte. Wenn sich diese Stoffe bis zum Gleichgewicht zwischen alkoholischer und wässriger Phase verteilen, kann das Molybdänblau auf diese Weise in die wässrige Phase gelangen. In diesem Falle sollte die Störung durch eine Zurückdrängung der Hydratation zu beseitigen sein. Eine Erhöhung der H_2SO_4 -Konzentration in der Reduktionslösung von n auf 10 n führte dann auch tatsächlich zum gewünschten Erfolg.

Eine nochmalige Überprüfung der Methode ergab, daß durch diese Abänderung ihre Störungsunempfindlichkeit nicht beeinträchtigt wurde. Es ergab sich lediglich ein geringes Absinken ihrer Gesamtempfindlichkeit. Dargestellt am Quotienten

γ P/E.1000 einer reinen P-Standardlösung machte dies eine Änderung von 0.0308 auf 0.0336 aus. In Tabelle 18 sind diese Ergebnisse der erneuten Überprüfung kurz dargestellt.

Die Untersuchung der HCl/NH_4F -Extrakte brachte eine erneute Schwierigkeit mit sich. Die gemessenen Extinktionswerte waren nicht reproduzierbar, die photometrischen Parallelen wichen zum Teil ganz beträchtlich voneinander ab. Diese Störung ließ sich jedoch beseitigen wenn in die Schütteltrichter gemeinsam mit dem alq.T. des Bodenextraktes 2 ml neutraler 0.1 m aq. Äthylendiamintetraessigsäurelösung zugegeben wurden. Es war dann auch möglich, zum Extrakt zugegebenen Phosphor quantitativ wiederzufinden.

Tab.18: Überprüfung der abgeänderten Molybdänblaumethode
nach I.BERENBLUM u. E.CHAIN

(In Spalte 1 sind die in der Meßlösung enthaltenen Mengen
des Stoffes angegeben, dessen Einfluß überprüft wurde, in
Spalte 2 die Quotienten $\gamma P/E \cdot 1000$.)

1	2
0	.03356
0	.03359
5 ml 0.1 n HCl	.03315
5 ml 0.1 n H ₂ SO ₄	.03448
200 γ NO ₃ '	.03312
5 ml 0.1 n NH ₄ F + 200 γ NO ₃ '	.03324
5 ml 0.1 n HCl + 5 ml 0.1 n NH ₄ F + 200 γ NO ₃ '	.03379
5 ml 0.1 n H ₂ SO ₄ + 5 ml 0.1 n NH ₄ F + 200 γ NO ₃ '	.03404

5.5. Orientierender Brutversuch

Nach diesen Voruntersuchungen wurden Humusproben zur Be-
brütung angesetzt und zwar ein Mull (Sachsenried I) und
ein Rohhumus (Sachsenried II), ein moderartiger Mull
(Landsberg I) und ein Rohhumus-Moder (Landsberg II).

5.5.1. Durchführung der Brutversuche

Die von H.ZÖTTL (1960a) für die N-Mineralisierung ausge-
arbeiteten Normalbedingungen liegen auch unseren Versuchen
zugrunde. Das waldfeuchte Material wurde durch ein 2 mm-
Sieb gerieben, auf 60 % der maximalen Wasserkapazität ge-
bracht und in kleine Gläser in gleicher Höhe eingefüllt.
Die Gläser haben wir in einem Brutraum bei 20°C und 95 %
relativer Luftfeuchte gehalten. Da wir an einer Zeitkurve

der Mineralisierung interessiert waren, stand jeweils eine größere Anzahl von parallelen Töpfen mit gleichem Material gefüllt im Brutraum. Jeder Versuch lief insgesamt 6 Wochen. Am Schluß jeder Woche kam der Inhalt von je 2 Töpfen zur Analyse auf wasserlösliches und auf $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -lösliches Phosphat. Das wasserlösliche Phosphat wurde bei einem Boden:Lösungsmittel-Verhältnis 1 : 8 15 Minuten lang auf der Schüttelmaschine extrahiert. Zur Extraktion des $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -löslichen anorganischen Phosphors haben wir den Boden 15 Minuten lang mit 0.1 n HCl im Boden:Lösungsmittel-Verhältnis 1 : 8 geschüttelt. Dann gaben wir NH_4F -Lösung zu und schüttelten bei einer NH_4F -Konzentration von 0.1 n und einem erweiterten Boden:Lösungsmittel-Verhältnis von 1 : 10 weitere 15 Minuten.

Zu Vergleichszwecken interessierte auch die Bestimmung der N-Mineralisierung in diesen Erdproben. Aliquote Teile wurden deshalb 15 Minuten lang mit einer 1 %igen $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung im Boden:Lösungsmittel-Verhältnis 1 : 8 geschüttelt. Im Filtrat haben wir dann NH_3 -N nach E.J.CONWAY (1950) durch Mikrodifffusion und anschließende Neßlerisierung photometrisch bestimmt. Der NO_3 -N-Gehalt des Extraktes wurde mit Hilfe der Xylenol-Methode nach K.SCHARRER u. W.SEIBEL (1956) ebenfalls photometrisch erfaßt.

5.5.2. Ergebnisse der Brutversuche

Die N-Mineralisierung der untersuchten Proben brachte eine stete Anhäufung von $\text{N}_{\min}$ *) und verlief damit erwartungsgemäß. Die P-Mineralisierung entsprach jedoch nicht den Erwartungen.

Bei der Extraktion und der photometrischen P-Bestimmung zeigten sich Störungen. Im Wasser-Extrakt war in einigen Fällen mehr P zu finden, als im $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -Extrakt. Weiterhin ließ weder die Zeitkurve der mit Wasser, noch diejenige der

*) $\text{N}_{\min}$ = Mineralstickstoff, d.h. NH_3 -N + NO_3 -N

mit $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ extrahierbaren P-Mengen eine eindeutige Tendenz erkennen.

Die erste Unstimmigkeit war verhältnismäßig rasch zu klären. Bei dem angewandten Boden:Lösungsmittel-Verhältnis 1 : 10 übertraf der Salzeffekt (S.MATTSON, E.ERIKSSON, K.VANTRAS u. E.G.WILLIAMS (1949), S.MATTSON, E.G.WILLIAMS, E.ERIKSSON u. K.VANTRAS (1950)) die lösende Wirkung des fluoridhaltigen Extraktionsmittels. Nach einer Erweiterung des Boden:Lösungsmittel-Verhältnisses auf 1 : 25 lagen die P-Werte in sämtlichen $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -Extrakten weit über den entsprechenden Werten der wässrigen Extrakte (Tab.19).

Tab.19: Einfluß des Boden:Lösungsmittel-Verhältnisses auf die Werte der $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -Extraktion

Brutprobe	wasserlös1.P	$\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -lös1.P Boden:Lösungsmittel-Verh.	
		1 : 10	1 : 25
Mull	7.5	11.4	82.4
Mullmoder	22.6	33.2	47.2
Rohhumusmoder	37.1	96.2	146.2
Rohhumus	30.4	35.5	72.6

(Angabegeben sind ppm P/Boden)

Wir haben außerdem noch das reine Wasser als Extraktionsmittel durch eine 0.2 n aq. NaCl -Lösung ersetzt. Die Elektrolytkonzentration dieser Lösung entspricht der des $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}$ -Extraktionsmittels.

Um den unregelmäßigen Verlauf der Zeitkurve zu deuten, war es notwendig zu prüfen, ob irgendwelche Faktoren die P-Bestimmung in den Extrakten stören.

Zunächst ergab sich, daß der anorganische Phosphor in den Extrakten nach dem Schwefelsäurezusatz mit der Zeit zunahm. Diese Beobachtung erklärt sich zwanglos aus der Tatsache,

daß auch organische P-Verbindungen mitextrahiert wurden, die dann eine zunehmende Hydrolyse erfuhren. Da es im analytischen Gang notwendig ist, vor Bildung der Phosphormolybdänsäure die Säurekonzentration durch tropfenweise Zugabe von 10 n H_2SO_4 auf etwa 0.5 n zu bringen, kann bereits die Anwesenheit hydrolisierbarer organischer P-Verbindungen zufolge unkontrollierter Hydrolyse zu nicht reproduzierbaren Werten führen (Tab.20).

Tab.20: Hydrolyse organischer P-Verbindungen im HCl/NH_4F -Extrakt

Probe	Extinktion	
	gemessen am 29.9.	1.10.
Mull	.128	.152
Mullmoder	.115	.162
Rohhumus	.082	.134

Um die Zuverlässigkeit der photometrischen Bestimmung in den Extrakten zu prüfen, wurde der anorganische Phosphor vor und nach der Zugabe von 10 μ P, in Form von Natriumphosphat-Standardlösung bestimmt. Dabei war es - mit einer Toleranz von $\pm 5\%$ - in 10 von 16 untersuchten Extrakten möglich, den zugegebenen Phosphor wieder zu finden. Geling es nicht, das zugegebene P wieder zu finden, dann wichen auch die Parallelwerte der photometrischen Bestimmung stärker als sonst voneinander ab. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Eine positive Abweichung trat nie auf. Dies spricht dafür, daß neben unkontrollierter Hydrolyse auch noch andere Störungsmöglichkeiten bestehen. Auch E.A.ZELLER (1949), der die Methode von I.BERENBLUM u. E.CHAIN in technischer Hinsicht noch verbessert hat, weist darauf hin, daß Gewebeextrakte, Körperflüssigkeiten und anderes biologisches Material

Tab.21: Ergebnisse der Überprüfung der Brutprobenextrakte,
die nach 4 1/2 wöchiger Bebrütung gewonnen wurden

Extrakt	Extinktion		Diff.d.
	ohne	und mit P-Zusatz (10 y P)	Mittelwerte
<u>0.2 M NaCl-Extr.:</u>			
Mull a	.028	.323	.296
	.027	.325	
Mull b	.005	.304	.299
	.005	.304	
Rohhumus a	.116	.396	.291
	.103	.405	
Rohhumus b	.108	.409	.298
	.119	.414	
Mullmoder a	.082	.382	.299
	.085	.383	
Mullmoder b	.074	.373	.291
	.087	.370	
Rohhumus- moder a	.295	.530	.258
	.314	.595	
Rohhumus- moder b	.318	.540	.246
	.345	.615	
<u>HCl/NH₄F-Extr.:</u>			
Mull a	.078	.352	.258
	.079	.376	
Mull b	.083	.382	.250
	.147	.348	
Rohhumus a	.087	.387	.301
	.079	.380	
Rohhumus b	.092	.353	.376
	.072	.363	
Mullmoder a	.265	.558	.290
	.245	.532	
Mullmoder b	.245	.480	.226
	.263	.480	
Rohhumus- moder a	.310	.605	.305
	.290	.605	
Rohhumus- moder b	.257	.540	.278
	.276	.540	

(10 y P entspricht einer Extinktion von .297)

in nicht genau bekannter Weise auf die Bildung des blauen Farbstoffes einwirken können. Er glaubt aber, daß die Methode von I.BERENBLUM u. E.CHAIN dagegen weitgehend unempfindlich ist.

Sicher dürfte jedenfalls sein, daß diese Methode infolge ihrer besonderen Eigenart noch am wenigsten von allen Molybdänblaumethoden durch Störungsfaktoren beeinflusst wird. Ein kurzer Versuch mit einer von R.H.BRAY u. L.T.KURTZ (1945) vorgeschlagenen Methode unterstreicht diese Ansicht. Auch mit dieser Methode gelang es in 2 von 3 untersuchten Fällen nicht, das zugesetzte P ganz wieder zu finden.

Die Verwendung einer anderen Molybdänblaumethode scheint also kein Ausweg aus den aufgetauchten analytischen Schwierigkeiten zu sein. Nachdem erste orientierende Versuche, den Störeffekt zu beseitigen, fehlgeschlagen waren, wurde die weitere Arbeit an dieser Frage zugunsten der übrigen Teilprobleme dieser Untersuchung zurückgestellt. Auch die Durchführung weiterer Brutversuche erschien wenig sinnvoll, bevor die aufgetauchten analytischen Schwierigkeiten beseitigt sind.

Ebensowenig ist eine Interpretation der in den orientierenden Brutversuchen erhaltenen P-Werte angebracht, da die P-Mineralisierung voraussichtlich in der gleichen Größenordnung wie der Fehler der P-Bestimmung in den Extrakten und wie die Schwankung der Zeitkurven der Mineralisierung liegen dürfte.

5.6. Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Methode der P-Bestimmung nach I.BERENBLUM u. E.CHAIN (1938) dank ihrer großen Empfindlichkeit, Stabilität der Färbung sowie weitestgehenden Störungsfreiheit zur P-Bestimmung im Brutversuch offenbar besser als alle anderen bekannten Molybdänblaumethoden geeignet ist. Bei ihrer Anwendung auf Brut-

proben-Extrakte tritt jedoch häufig ein negativer Fehler auf, der nicht beseitigt werden konnte. Weitere methodische Untersuchungen zur P-Bestimmung im Brutversuch sind deshalb dringend notwendig.

6. Ergebnisse der P_{anorg} -Fraktionierung

Die modifizierte Methode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON (1957b) verwandten wir zum Studium der Verteilung des anorganischen Phosphors in den beschriebenen Bodenprofilen auf seine einzelnen Bindungsformen. In erster Linie interessierte die Frage, ob sich Gesetzmäßigkeiten der Verteilung des extrahierbaren anorganischen Phosphors in Abhängigkeit vom morphologischen Profilbild und von der Pedogenese erkennen lassen.

6.1. Verteilung des extrahierbaren anorganischen Phosphors ($\text{extr.}P_{\text{anorg}}$) auf die einzelnen Bindungsformen innerhalb der Bodenprofile

In den Figuren 16 - 30 ist die Verteilung der extrahierbaren P_{anorg} -Fraktionen innerhalb der Profile dargestellt. Da durch den Fehler der P_{ges} - und P_{org} -Bestimmung zusätzlich belastet, blieb der nichtextrahierbare anorganische Phosphor ($\text{ppm n.extr.}P_{\text{anorg}} = \text{ppm } P_{\text{ges}} - \text{ppm } P_{\text{org}} - \text{ppm extr.}P_{\text{anorg}}$) unberücksichtigt.

Die Ergebnisse sind in ppm P der Feinerde angegeben. Aufgetragen wurden sie in der Reihenfolge der Extraktions-schritte: freier Aluminiumphosphat-Phosphor (P_{Al}), freier Eisenphosphat-Phosphor (P_{Fe}), Calciumphosphat-Phosphor (P_{Ca}), unter reduzierenden Bedingungen löslicher Eisenphosphat-Phosphor ($\text{red.sol.}P_{\text{Fe}}$) und eingeschlossener Aluminiumphosphat-Phosphor ($\text{occl.}P_{\text{Al}}$). Zur Erleichterung des Überblicks wurde die P_{Ca} -Fraktion durch Verbindungslinien hervorgehoben. Links davon sind also die freien Sesquioxiddphosphate ($\text{fr.}P_{\text{Al+Fe}}$), rechts die eingeschlossenen Sesquioxiddphosphate ($\text{ingeschl.}P_{\text{Al+Fe}}$).

Die $\text{extr.}P_{\text{anorg}}$ -Profile der zweischichtigen Braunerden aus kalkreichen Schottern zeigen die Figuren 16 - 21. Abgesehen von Landsberg I wurden aus den Proben der einzelnen Hori-

Fig. 16-30: Verteilung des extrahierbaren anorganischen Phosphors auf die einzelnen Bindungsformen innerhalb der Bodenprofile

(Die Ergebnisse sind in ppm P der Feinerde angegeben und aufgetragen in der Reihenfolge: P_{Al} , P_{Fe} , P_{Ca} , red.sol. P_{Fe} und occl. P_{Al})

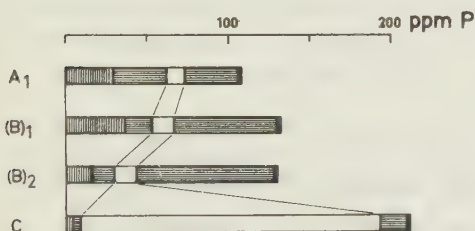


Fig.16: Zweischichtige Braunerde Kaufbeuren III
aus überdeckter Würmendoräne

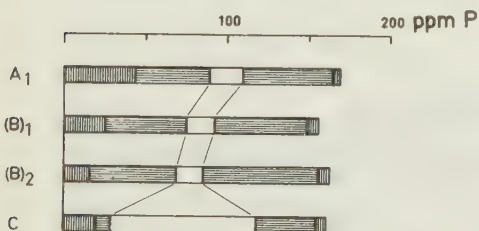


Fig.17: Zweischichtige Braunerde Landsberg I aus
überdeckter Würmendoräne

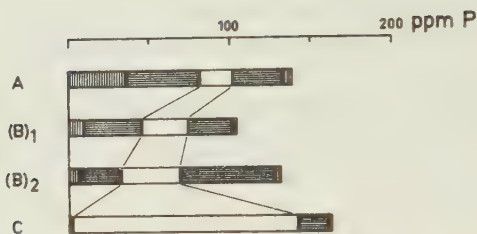


Fig. 18: Zweischichtige Braunerde Sachsenried I
aus überdeckter Reißendmoräne

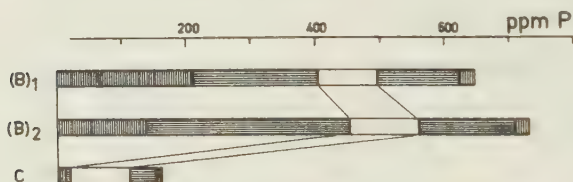


Fig. 19: Zweischichtige Braunerde Traunstein aus
überdeckter Reißendmoräne

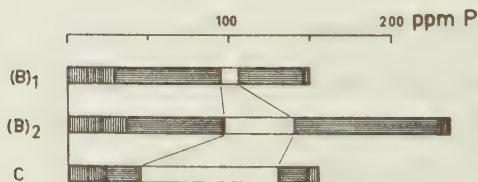


Fig. 20: Zweischichtige Braunerde Wasserburg aus über-
decktem Rückzugsschotter der Würmvereisung

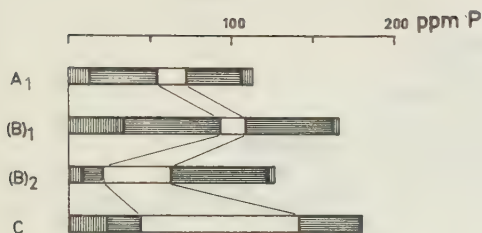


Fig. 21: Zweischichtige Braunerde Wolfratshausen aus überdeckter Würmendmoräne

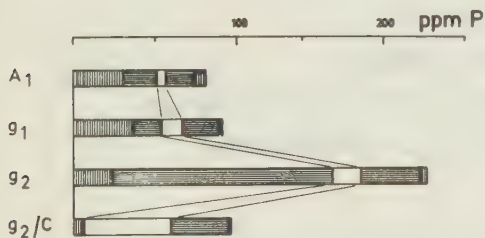


Fig. 22: Pseudogley Betzigau aus Würmgrundmoräne

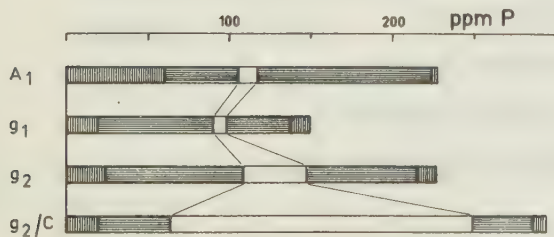


Fig. 23: Pseudogley Kaufbeuren I aus Lösslehm über Ribmoräne

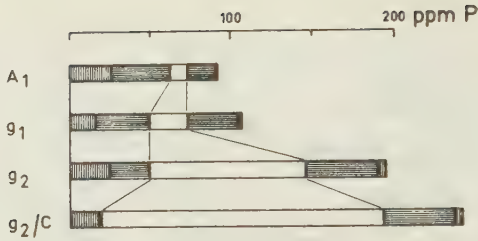


Fig.24: Pseudogley Schongau aus Würmgrundmoräne

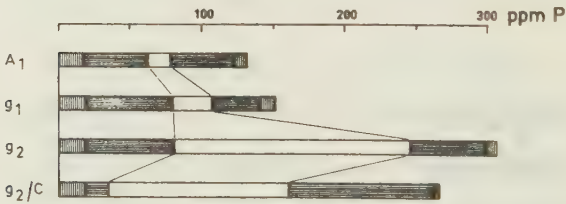


Fig.25: Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Würmgrundmoräne

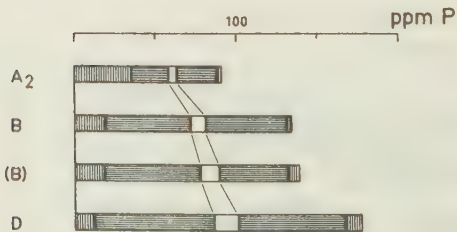


Fig.26: Podsolbraunerde Grödenbach aus Lösslehm über Deckenschotter

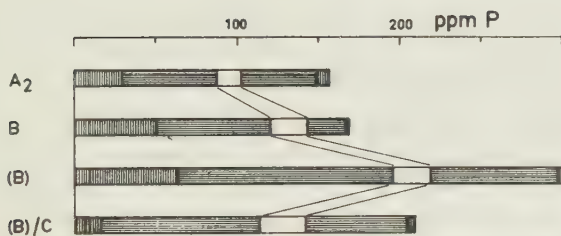


Fig. 27: Podsolbraunerde Starnberg aus Lößlehm
über Rißschotter

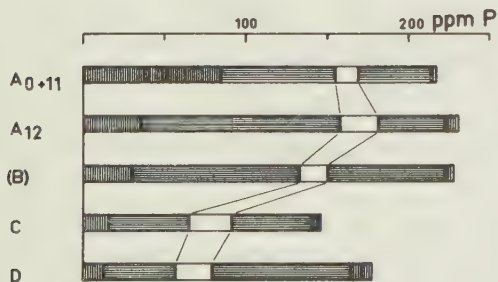


Fig.28: Braunerde Landsberg II aus Lößlehm über
Rißmoräne

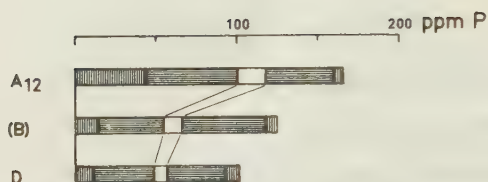


Fig.29: Braunerde Sachsenried II aus Solifluktuions-
lehm über Rißmoräne

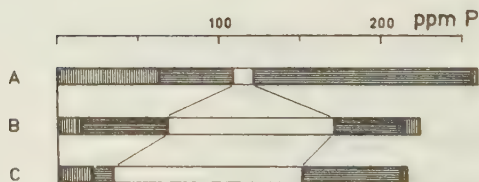


Fig.30: Parabraunerde Kaufbeuren II aus Löss über
Rißmoräne

zonte sehr verschiedene Gesamtmengen, ausgedrückt in ppm P, extrahiert. Eine klare Tendenz ist aber nicht ersichtlich. In den Unterschieden des extr. P_{anorg} kann die Verteilung der P_{anorg} -Konzentrationen zum Ausdruck kommen. Aber auch bei gleichen P_{anorg} -Konzentrationen können aus den einzelnen Proben sehr verschiedene ppm P_{anorg} extrahierbar sein, bedingt durch Ein- oder Auswaschung an Tonmineralen gebundener, leicht extrahierbarer Phosphate oder durch Schichtwechsel. Wir müssen uns hier damit begnügen, einige Erklärungsmöglichkeiten zu erwähnen; im Einzelfall können wir keinen Beweis für eine bestimmte Erklärung antreten.

Um die Unterschiede des insgesamt extrahierten P_{anorg} auszuschalten, vergleicht man zweckmäßig die Anteile der einzelnen Bindungsformen an der insgesamt extrahierten Menge. Dabei ergeben sich eindeutige Zusammenhänge. Zunächst fällt auf, daß die extr. P_{anorg} -Profile dieser Gruppe einander sehr ähnlich sind. Der P_{Ca} -Anteil *) ist im C-Horizont stets am größten und nimmt innerhalb der Profile nach oben hin ab. Umgekehrt verhält sich die freie Sesquioxiddphosphatfraktion. Die Umformung der Calciumphosphate zu Sesquioxiddphosphaten im Bereich des entkalkten, sauren Oberbodens kommt also gut zum Ausdruck. Vom eingeschl. P_{Al+Fe} ist der occl. P_{Al} stets nur in geringen Mengen vorhanden und der weit bedeutsamere red. sol. P_{Fe} ist im (B)₂-Horizont immer stärker konzentriert als im C-Horizont.

In der folgenden morphologischen Profilgruppe sind die Pseudogleye zusammengefaßt (Fig. 22 - 25). Pseudogley Kaufbeuren I ist aus Löß entstanden - die Pseudovergleyung war hier am schwächsten ausgeprägt - , die übrigen sind aus Grundmoräne hervorgegangen. Die extr. P_{anorg} -Profile von Kaufbeuren I, Betzigau und Schongau gleichen denen der vorigen Gruppe. Pseudogley-Stagnogley Dießen zeigt zwar ebenfalls von unten nach oben eine Abnahme des P_{Ca} -Anteils

*) P_{Ca} -Anteil = ppm P_{Ca} in Prozent des extr. P_{anorg}
für P_{Al} -Anteil usw. gilt sinngemäß das gleiche

und eine Zunahme des fr. P_{Al+Fe} -Anteils, doch erst im g_1 -Horizont. Der P_{Ca} -Anteil kann erst nach Auswaschung des Kalkes nennenswert abnehmen. Der nahezu dauernd unter Stau-nässe stehende g_2 -Horizont in Dießen hat aber noch einen hohen Carbonatgehalt und damit auch einen hohen pH-Wert. Das extr. P_{anorg} -Profil dieser Gruppe ist also trotz ähnlichem Profilbild nicht einheitlich.

Ziemlich einheitlich sind jedoch die extr. P_{anorg} -Profile der Gruppe 3 (Fig. 26 - 30). Sie unterscheiden sich auch deutlich von denen der beiden vorhergehenden Gruppen. Diese Gruppe 3 umfaßt nicht vernäste Böden aus Löss oder aus Material mit hohem Lössanteil. Zum Teil sind Reste einer fossilen Bodenbildung aus liegenden Schottern oder Moränen als D-Horizont aufgeschlossen. Nicht entkalkter und nicht verlehmt Löss ist nur in Kaufbeuren II als C-Horizont aufgeschlossen. Diese Parabraunerde zeigt im Gegensatz zu den anderen Profilen dieser Gruppe einen hohen P_{Ca} -Anteil im C- und B-Horizont. Mit der Abnahme des P_{Ca} -Anteils im A-Horizont ist eine Zunahme des freien und eingeschlossenen P_{Al+Fe} -Anteils verknüpft. In allen übrigen Böden dieser Gruppe zeigt die Verteilung des extr. P_{anorg} auf die Fraktionen keine nennenswerten Unterschiede innerhalb des Profiles. Der Anteil des Calciumphosphat-Phosphors ist stets gleichbleibend niedrig, der des freien und eingeschlossenen Sesquioxiddphosphat-Phosphors entsprechend hoch.

Dieser kurze orientierende Überblick hat also gezeigt, daß sich die Verteilung der extr. P_{anorg} -Fraktionen nicht aus dem morphologischen Profilbild allein erklären läßt.

Ist das Ausgangsmaterial der Bodenbildung innerhalb des Profiles einheitlich, dann können wir annehmen, daß die ungleiche Verteilung des extr. P_{anorg} erst im Zuge und als Ergebnis der Bodenbildung entstanden ist. Die zweischichtigen Braunerden erfüllen diese Voraussetzung nicht, bei den Böden aus Grundmoräne und aus Löss sowie Lössmaterial ist je-

doch das Ausgangsmaterial in Annäherung einheitlich. Das vorliegende Material erlaubt jedoch auch unter dieser Einschränkung den Schluß, daß der P_{Ca} -Anteil als Folge der bodenbildenden Prozesse zurückgeht, während der Anteil der freien und eingeschlossenen Sesquioxidyphosphate zunimmt. Es ergibt sich die Frage, durch welche Faktoren die Ausprägung des extr. P_{anorg} -Profils besonders gesteuert wird.

6.2. Beziehungen zwischen pH, P_{Ca} -Anteil und fr. P_{Al+Fe} -Anteil

6.2.1. Die korrelativen Zusammenhänge zwischen den Variablen pH, P_{Ca} -Anteil und fr. P_{Al+Fe} -Anteil

In der folgenden Diskussion abstrahieren wir von allen anderen Bodeneigenschaften und betrachten nur das extr. P_{anorg} /pH-System, bestehend aus den Variablen:

$x = pH_{KCl}$ -Wert,

$y = ppm P_{Ca}$ in Prozent der ppm extr. P_{anorg} ,

$z = ppm fr.P_{Al+Fe}$ in Prozent der ppm extr. P_{anorg} .

Voraussetzung, wenn auch nicht Beweis, für eine kausale Verknüpfung von Bodeneigenschaften ist ihre korrelative Verbundenheit.

Die Auswertung unseres Analysenmaterials hat nun ergeben, daß die P_{anorg} -Verteilung mit dem pH-Wert eng korreliert ist, sofern man die in ppm errechneten Konzentrationen der einzelnen P_{anorg} -Fraktionen in Prozent der insgesamt extrahierten Menge ausdrückt.

Figur 31 zeigt für 57 Mineralbodenproben den Zusammenhang zwischen dem P_{Ca} -Anteil und ihrem pH-Wert, gemessen in KCl. *) bei einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $p = 0.1 \%$

*) Die P_{Ca} -Anteile im sauren Bereich sind überraschend hoch und sinken auch zwischen pH 2 und 3 nicht unter 5% ab. Dieses Ergebnis ist vermutlich durch die störenden Nebenreaktionen, auf die in Abschnitt 4.2.2.1. hingewiesen wurde, bedingt.

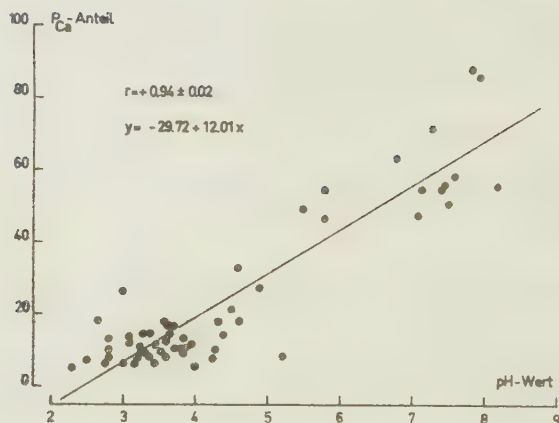


Fig.31: Zusammenhang zwischen P_{Ca} -Anteil und pH-Wert

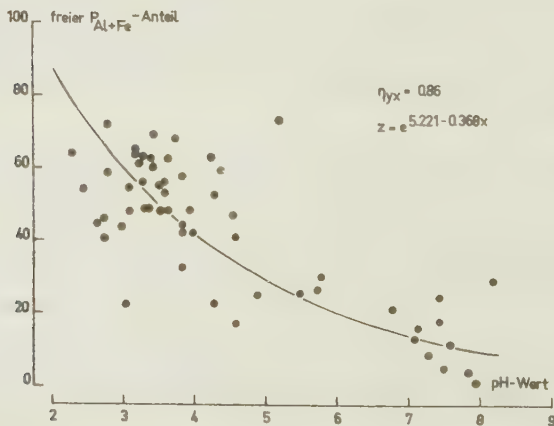


Fig.32: Zusammenhang zwischen fr. P_{Al+Fe} -Anteil und pH-Wert

ist der Zufallshöchstwert des Korrelationskoeffizienten $r = 0.42$. Der ermittelte Korrelationskoeffizient $r = + 0.94 \pm 0.02$ zeigt also einen sehr engen und gesicherten Zusammenhang an. Durch den Korrelationskoeffizienten $r = - 0.81 \pm 0.05$ ist auch der gegenläufige Zusammenhang zwischen $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil und pH gut gesichert (Fig.32). Der Unterschied der beiden Korrelationskoeffizienten ist signifikant.

Der P_{Ca} -Anteil scheint ebenso wie der $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil mit dem pH linear zusammenzuhängen. Unter dieser Voraussetzung müßte, wie sich leicht nachprüfen läßt, auch die Verbundenheit von P_{Ca} -Anteil und $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil linear sein. Wie Figur 33 zeigt, ist das jedoch nicht der Fall. Dementsprechend ist auch das Korrelationsverhältnis mit $\eta_{xy} = 0.95$ größer als der Korrelationskoeffizient $r = - 0.85 \pm 0.04$.

Der Verteilung des Punkteschwarms scheint sich eher eine e-Funktion anzupassen. Für den Zusammenhang

$$z = f(y)$$

gilt unter dieser Voraussetzung

$$z = c \cdot a - by$$

und damit

$$\ln z = a - by$$

und

$$\log z = 0.4343 (a - by)$$

In Figur 34 haben wir auf der Ordinate den $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil z in logarithmischem Maßstab abgetragen. Der Augenschein lehrt, dass der Zusammenhang in guter Annäherung linear ist. Wir dürfen also annehmen, dass der Zusammenhang zwischen den Variablen $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil und pH eine e-Funktion darstellt. Wie weit sich diese Vermutung statistisch sichern läßt, zeigen die folgenden Ausführungen.

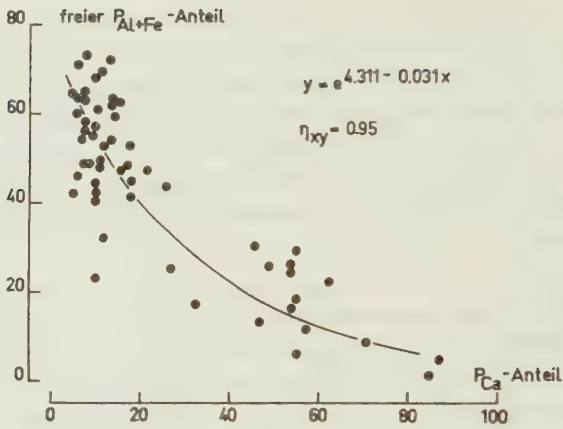


Fig.33: Zusammenhang zwischen fr. P_{Al+Fe} -Anteil und P_{Ca} -Anteil

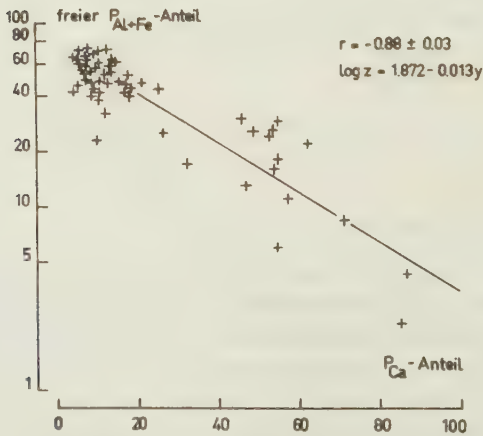


Fig.34: Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des fr. P_{Al+Fe} -Anteils und dem P_{Ca} -Anteil

für den Zusammenhang zwischen $\log z$ und y wurde der Korrelationskoeffizient zu $r = -0.88 \pm 0.3$ ermittelt, das Korrelationsverhältnis zu $\eta_{yx} = 0.94$. Daraus wäre nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2. zu schließen, daß dieser Zusammenhang entgegen dem Augenschein nicht linear ist. Doch ist in diesem Fall die Beurteilung der Linearität aus dem Vergleich von Korrelationsverhältnis und Korrelationskoeffizient wenig sinnvoll. In die Formel zur Ermittlung des Korrelationsverhältnisses η_{yx} gehen die Differenzen $(\bar{y}_k - \bar{y})$ und $(y_{ik} - \bar{y})$ ein. Durch die logarithmische Darstellung erhalten aber gerade die niederen Werte von y ein ungebührlich hohes Gewicht. Läßt man beispielsweise in Figur 34 den niedrigsten Wert von $\log z$ bei der Ermittlung des Korrelationskoeffizienten η_{yx} unberücksichtigt, dann ergibt er sich zu $\eta_{yx} = 0.89$.

Der notwendige Ermessensentscheid kann auch dann nicht umgangen werden, wenn nach E.WEBER mittels Varianzanalyse und F-Test auf Linearität geprüft wird. Nach diesem Verfahren wäre man berechtigt, nicht nur den in Figur 34 dargestellten, sondern auch den in Figur 33 gezeigten Zusammenhang als linear anzusehen.

Unter der Voraussetzung eines linearen Zusammenhanges ergibt sich für die Beziehung zwischen fr. P_{Al+Fe} -Anteil und P_{Ca} -Anteil die Gleichung der Regressionsgeraden zu

$$\log z = 1.872 - 0.013 y$$

oder in Form der e-Funktion

$$z = e^{4.311 - 0.031 y}$$

Für die Zusammenhänge zwischen P_{Ca} -Anteil und pH sowie fr. P_{Al+Fe} -Anteil und pH folgt, daß bestenfalls nur eine dieser beiden Beziehungen eine lineare Abhängigkeit darstellt. Das Korrelationsverhältnis des Zusammenhanges zwischen P_{Ca} -Anteil und pH ergab sich zu $\eta_{yx} = 0.95$ und ist somit vom zugehörigen Korrelationskoeffizienten $r = +0.94$ kaum unterschieden. Mit $\eta_{yx} = 0.86$ ist hingegen

das Korrelationsverhältnis für die Beziehung zwischen $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil und pH größer als der Korrelationskoeffizient $r = -0.81$. Wir dürfen also nur für die Beziehung $y = f(x)$ linearen Zusammenhang annehmen. Die Gleichung der Ausgleichsgeraden lautet somit:

$$y = -29.721 + 12.006 x$$

Aus den Gleichungen für die Zusammenhänge $z = f(y)$ und $y = f(x)$ ergibt sich für die Beziehung $z = f(x)$

$$\log z = 2.267 - 0.160 x$$

und

$$z = e^{5.221 - 0.368 x}$$

Zusammenfassend können wir also sagen, daß mit abnehmendem pH-Wert der P_{Ca} -Anteil linear ebenfalls abnimmt, der $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil jedoch angenähert nach einer e-Funktion zunimmt. Das P_{anorg} -Profil ist also eng korreliert mit dem pH-Profil.

6.2.2. Die kausale Erklärung des Zusammenhanges zwischen den Variablen pH, P_{Ca} -Anteil und $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil

Aus der Diskussion unter 4.2.2.1. ging bereits hervor, daß die Löslichkeit der verschiedenen Calciumphosphate und Sesquioxiddphosphate stark vom pH-Wert des Systems abhängt. Eingehend hat sich mit dieser Frage W.RATHJE (1942) beschäftigt. Er hat mit seinen Modellversuchen vor allem gezeigt, daß Calciumphosphate und Sesquioxiddphosphate in einem weiten pH-Bereich nebeneinander existenzfähig sein können. W.RATHJE hat die Löslichkeitsgleichgewichte von Hydroxylfluorapatit sowie von Al-Fe(III)-Hydroxyd-Phosphatgemischen in Abhängigkeit von pH untersucht. Mit zunehmender Alkalität werden Hydroxyl- und Hydroxylfluorapatit, mit steigender Wasserstoffionenkonzentration Aluminium- und Eisen(III)-Hydroxyd-Phosphate schwerer löslich. Die Löslichkeit der Hydroxylfluorapatite nimmt mit ihrem Fluor-

gehalt ab, diejenige der Aluminium- und Eisen (III)-Hydroxyd-Phosphatgemische ändert sich mit ihrem P-Gehalt in weiten Grenzen. Das bedeutet, daß innerhalb eines weiten Bereiches bei jedem beliebigen pH-Wert, Hydroxylfluorapatite mit einem bestimmten Fluorgehalt und Aluminium- und Eisen(III)-Hydroxyd-Phosphatgemische mit einem bestimmten P-Gehalt die gleiche Löslichkeit besitzen und daher nebeneinander existenzfähig sind. Unser analytischer Befund deckt sich vollkommen mit dieser Vorstellung.

Allerdings könnte man versuchen, das Nebeneinander von Calciumphosphaten und Sesquioxiddphosphaten auch durch die Annahme eines metastabilen Gleichgewichtes zu erklären. Doch ändert sich der pH-Wert der Durchschnittsprobe im Lauf der Bodenbildung wohl so langsam, daß für die Einstellung des Calciumphosphat/Sesquioxiddphosphat-Gleichgewichtes genügend Zeit bleibt. Wir möchten deshalb den nachgewiesenen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Phosphatgleichgewicht im Boden mit Hilfe der von W.RATHJE entwickelten Vorstellungen kausal begründen. Umgekehrt stützt unser Ergebnis die Annahme W.RATHJES, daß auch im Boden ein ähnliches Phosphatgleichgewicht wie in seinen Experimenten vorliegt.

Aus den stöchiometrischen Gleichungen für die im Experiment ermittelte Fällung verschiedener Calcium- und Sesquioxiddphosphate geht hervor, daß nicht nur der pH-Wert, sondern auch die Aktivität der phosphatfällenden Al-, Fe- und Ca-Ionen für die Ausprägung einer bestimmten P_{anorg} -Verteilung im Boden eine Rolle spielen muß. Der pH-Wert erscheint nur deshalb als dominierender Faktor, weil die im humiden Klima im allgemeinen fortschreitende Auswaschung der basisch wirksamen Kationen sowohl die Konzentration der Wasserstoffionen als auch diejenige der phosphatfällenden Kationen steuert. Bei einer Bodenbildung aus kalkreichen Sedimenten mit einem hohen P_{Ca} -Anteil wird der

pH-Wert nur an den Stellen des Profils wesentlich absinken, wo Calciumcarbonat völlig aufgelöst wurde. In diesem Bereich werden nicht nur die Apatite instabil, sondern es erhöht sich auch die Konzentration und Dissoziation der Fe(III)- und Al-Hydroxyde, so daß es zu einer zunehmenden Umformung der Apatite in Sesquioxydphosphate kommen kann. Umgekehrt wird in einem basenarmen Sandboden mit einem hohen $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil der pH-Wert nur dann ansteigen können, wenn auf irgendeine Weise basisch wirksame Kationen wie Ca- und Mg-Ionen zugeführt werden. Im allgemeinen fällt also ein niedriger pH-Wert mit einer hohen Konzentration an Fe(III)- und Al-Ionen, ein hoher pH-Wert mit einem hohen Gehalt an Ca-Ionen zusammen. Wenn wir also kurz sagen, das P_{anorg} -Gleichgewicht des Bodens ist pH-abhängig, dann dürfen wir nicht übersehen, daß mit pH-Änderungen auch eine Änderung der Aktivität der Al-, Fe- und Ca-Ionen gekoppelt ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Zusammenhänge zwischen pH, P_{Ca} -Anteil und $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil nicht nur korrelativ sondern auch kausal sind, wobei der pH-Wert die unabhängige Variable x in unserem System darstellt.

6.3. Die pH-Abhängigkeit des Verteilungsquotienten v

$$\frac{\text{ppm fr.P}_{\text{Al+Fe}}}{\text{ppm P}_{\text{Ca}}}$$

Aus den Ergebnissen in Abschnitt 6.2.1. ging hervor, daß mit abnehmendem pH-Wert der P_{Ca} -Anteil linear abnimmt, der $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil jedoch in Form einer e-Funktion zunimmt. Bevor wir uns um eine Erklärung dafür bemühen, sei dieser Zusammenhang noch klarer herausgestellt.

6.3.1. Der korrelative Zusammenhang zwischen pH und Verteilungsquotient v $\frac{\text{ppm fr.P}_{\text{Al+Fe}}}{\text{ppm P}_{\text{Ca}}}$

In Figur 35 ist der Verteilungsquotient v $\frac{\text{ppm fr.P}_{\text{Al+Fe}}}{\text{ppm P}_{\text{Ca}}}$ gegen den pH-Wert aufgetragen. Der Zusammenhang

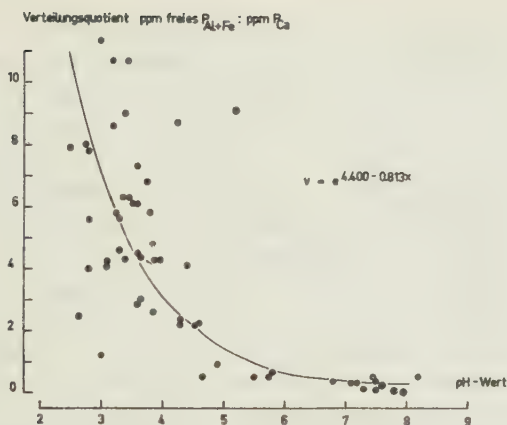


Fig.35: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Verteilungsquotient $v = \frac{\text{ppm fr. } P_{\text{Al+Fe}}}{\text{ppm } P_{\text{Ca}}}$

folgt erwartungsgemäß einer e-Funktion. Der Korrelationskoeffizient für die Beziehung

$$\log v = 1.911 - 0.353 x$$

ergibt sich zu $r = -0.88 \pm 0.03$ und ist somit gut gegen den Zufallshöchstwert gesichert. Die Gleichung der e-Funktion selbst lautet

$$v = e^{4.400 - 0.813 x}$$

Von hohen pH-Werten kommend, steigt der Verteilungsquotient zunächst nur langsam und erst ab etwa pH 5 steil an. Der $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil nimmt also offensichtlich mit fallendem pH zunächst weniger rasch zu, als der P_{Ca} -Anteil zurückgeht. Davon können wir uns auch anhand der Figur 36 rasch überzeugen. Hierin sind P_{Ca} -Anteil und der $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil in Abhängigkeit von pH-Wert abgetragen, wobei die ermittelten Regressionslinien zugrunde gelegt sind. Dieses Verhalten des $\text{fr. } P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteils bedeutet, daß bei gegebenem P_{Ca} -Anteil weniger freie Sesquioxiddphosphate vorhanden sind,

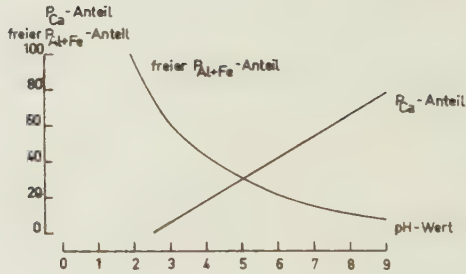


Fig.36: Zusammenhang zwischen fr. P_{Al+Fe} -Anteil und pH-Wert sowie zwischen P_{Ca} -Anteil und pH-Wert

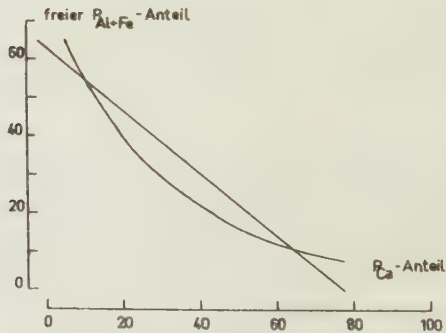


Fig.37: Zusammenhang zwischen fr. P_{Al+Fe} -Anteil und P_{Ca} -Anteil
(Nähere Erläuterungen im Text)

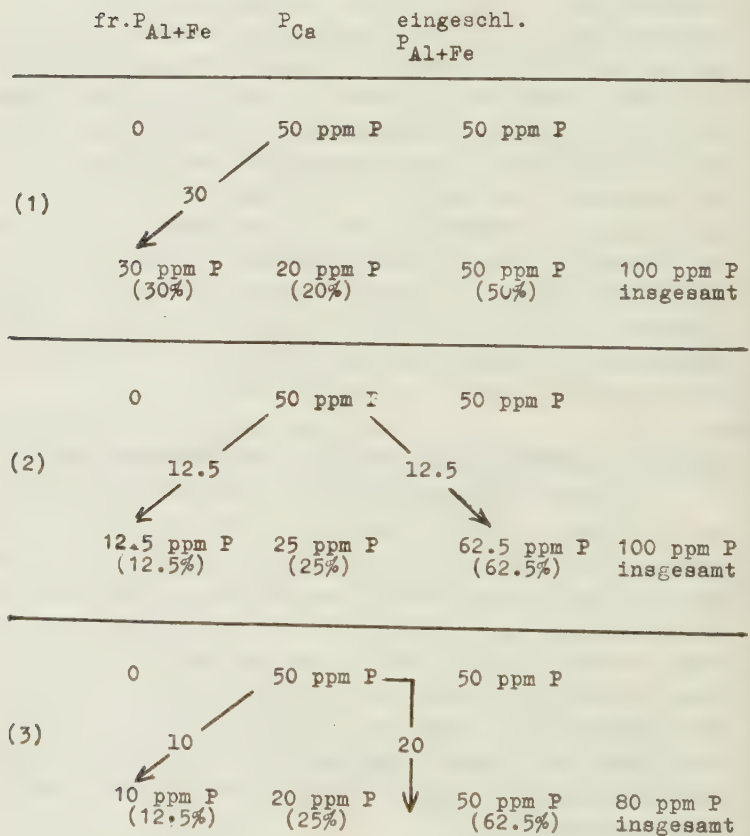
als man erwarten müßte, wenn der $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil in gleichem Maße zunimmt, in dem der P_{Ca} -Anteil abnimmt. Figur 37 verdeutlicht ebenfalls diesen Sachverhalt. Die eingetragene e-Funktion gibt die tatsächliche Beziehung zwischen $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil und P_{Ca} -Anteil wieder. Die Regressionsgerade zeigt wie der Zusammenhang aussehen würde, wenn der Abnahme des P_{Ca} -Anteils eine gleichgroße Zunahme des $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ -Anteils entspräche. Die Schnittpunkte liegen bei 10 und 65 % P_{Ca} . Das Phänomen ist dementsprechend auf dem pH-Bereich zwischen 3 und 8 beschränkt. Jenseits dieses Bereiches verkehrt es sich in das Gegenteil. Inwieweit allerdings in diesen extremen pH-Bereichen dem mathematischen Zusammenhang ein reales Phänomen entspricht, sei dahingestellt. Da die gezogenen Ausgleichslinien dem Punkteschwarm nur in Annäherung angepaßt sind, ist die Lage der Schnittpunkte nicht streng verbindlich.

6.3.2. Die kausale Erklärung des Zusammenhanges zwischen pH und Verteilungsquotient v ppm $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$:ppm P_{Ca}

Wenn wir sagen, daß die Zunahme an freiem Sesquioxiddphosphat geringer ist, als die Abnahme an Calciumphosphat, so bringen wir damit zum Ausdruck, daß auf den von uns untersuchten Standorten nicht alles im Laufe der Bodenbildung gelöste Calciumphosphat des Ausgangsmaterials in freies Sesquioxiddphosphat überführt worden ist. Was aus dem Teil des gelösten Calciumphosphat-Phosphors geworden ist, der nicht mehr als freier Sesquioxiddphosphat-Phosphor erscheint, soll anhand des in Figur 38 gezeichneten Schemas diskutiert werden.

Wir gehen davon aus, daß kein $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$, aber 50 ppm P_{Ca} und 50 ppm eingeschl. $\text{P}_{\text{Al+Fe}}$ vorhanden sind. Die Möglichkeit (1) zeigt den Idealfall, die im Zug der Bodenbildung gelösten 30 ppm P_{Ca} erscheinen gänzlich als $\text{fr.P}_{\text{Al+Fe}}$ wieder. Die Summe des P_{anorg} ändert sich nicht. In den beiden nächsten Fällen hingegen erscheint nur ein Teil des gelösten

Fig. 38: Änderung der P_{anorg} -Verteilung im Ablauf der Bodenbildung
(Erklärung im Text)



P_{Ca} als fr. $P_{\text{Al+Fe}}$ wieder.

Die Möglichkeit (2) zeigt auf, wie sich die P_{anorg} -Verteilung bei gleichbleibender Summe ppm P ändert, wenn je 12.5 ppm P gelöster P_{Ca} als freier und als eingeschlossener

P_{Al+Fe} wieder erscheinen.

Die letzte Möglichkeit (3) zeigt schließlich, daß die gleiche P_{anorg} -Verteilung wie in Fall (2) (12.5% fr. P_{Al+Fe} , 25% P_{Ca} und 52.5% eingeschl. P_{Al+Fe}) auch durch ganz andere Prozesse entstehen kann. Die P_{Ca} -Menge hat um 30 ppm abgenommen, nur 10 ppm P sind als fr. P_{Al+Fe} hinzugekommen. Die restlichen 20 ppm P sind aus dem P-Haushalt des Bodens verschwunden. Daß sie als gelöstes Phosphat ausgewaschen worden sind, ist die nächstliegende Erklärungsmöglichkeit. Es ist jedoch unwahrscheinlich und mit den Vorstellungen von

W.RATHJE unvereinbar, daß der Calciumphosphat-Phosphor von einer Auswaschung stärker betroffen sein soll als der freie Sesquioxidphosphat-Phosphor. Überdies entstehen freie Sesquioxidphosphate hier erst im Zuge der Bodenbildung, sind also frisch gefällt. Bei einer Störung durch Auswaschung wird sich deshalb das Lösungsgleichgewicht der freien Sesquioxidphosphate schneller wieder einstellen als das der Calciumphosphate. Es müssen also durch Auswaschung von Phosphationen die freien Sesquioxidphosphate sogar stärker betroffen sein.

Eine einleuchtendere Erklärung zur P-Verteilung im Modellfall (3) läßt sich geben, wenn wir davon ausgehen, daß auch die Pflanze dem Boden, wenn auch nur vorübergehend Phosphor entzieht. Die Pflanze greift dadurch in das Calciumphosphat/Sesquioxidphosphat-Gleichgewicht des Bodens ein. Die P_{anorg} -Verteilung wäre dann damit zu erklären, daß die Vegetation im Ablauf der bisherigen Bodenbildung P in stärkerem Maße aus der Bindung an Calcium als aus derjenigen an freies Sesquioxid entzogen hat. Diskutieren wir die hier entwickelte Vorstellung an einem konkreten Beispiel weiter.

In den zweischichtigen Braunerden aus kalkreichen Schottern geht der liegende Schotter ohne besonders ausgeprägten Übergang in den nach oben folgenden $(B)_2$ -Horizont über. Im Schotter machen die P_{Ca} -Anteile etwa 50 - 90 % vom

extr. P_{anorg} aus. Im $(B)_2$ -Horizont liegt der P_{Ca} -Anteil zwischen 10 und 30 %. In dem schmalen Übergang zwischen den beiden Horizonten wechselt also die P_{anorg} -Verteilung sehr stark. Und diese schmale Zone ist auch durch ein ausgeprägtes Feinwurzelwerk der Fichten nachgezeichnet. Hier greifen also die Wurzeln dauernd störend in die Einstellung des Calciumphosphat/Sesquioxiddphosphat-Gleichgewichtes ein. Hier löst und resorbiert die Fichtenwurzel durch Säureausscheidung wahrscheinlich mehr Calciumphosphat-Phosphor als freien Sesquioxiddphosphat-Phosphor. Auf dem Wege des Streufalles gelangt dieser Phosphor auf den Oberboden. Er kann hier in Form organischer Verbindungen ausgewaschen oder aber mineralisiert werden. Der mineralisierte anorganische Phosphor wird, den niederen pH-Werten des Oberbodens entsprechend, vor allem durch Al- und Fe(III)-Ionen ausgefällt. Der fr. P_{Al+Fe} -Anteil erhält also hier einen Zuwachs, der keinem Verlust des P_{Ca} -Anteils im gleichen Horizont entspricht. Dieser Zuwachs ist die Folge des zu erklärenden P-Defizits, das bei der Umformung $P_{Ca} \longrightarrow \text{fr. } P_{Al+Fe}$ in den tieferen Horizonten auftritt. Dieses Defizit muß infolge der beschriebenen biologischen Akkumulation in den Braunerdeprofilen von unten nach oben schwächer werden, d.h. mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration abnehmen und schließlich ins Gegenteil umschlagen.

Die Analysen gestatten jedoch nicht, das hier besprochene Defizit ganz oder teilweise auf den Pumpvorgang der Vegetation zurückzuführen. Immerhin darf nicht nur die Überführung von Calciumphosphat-Phosphor in eingeschlossenen Sesquioxiddphosphat-Phosphor, sondern auch die biologische Akkumulation als eine wahrscheinliche Ursache für das interessierende Defizit betrachtet werden. Dem korrelativen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Verteilungsquotient $\frac{\text{ppm fr. } P_{Al+Fe}}{\text{ppm } P_{Ca}}$ entspricht offenbar kein unmittelbarer Kausalzusammenhang.

6.4. Zusammenhang zwischen pH und eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteil

Aus dem in Abschnitt 6.3.2. diskutierten Gedankenbeispiel ging hervor, daß es im Ablauf der Bodenbildung in jedem Fall zunächst zu einer relativen Anreicherung des eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteils über dem C-Horizont kommen muß (Fall (2) und (3) der Fig.38). Zu einer Entscheidung darüber, ob es auch zu einer absoluten Anreicherung gekommen ist (Fall (2) der Fig.38), können wir nur durch P-Profilbilanzierung mit Hilfe der Indexmineralmethode nach I.BARSHAD (1955) kommen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch hinreichende Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials. In den meisten unserer Profile war diese Voraussetzung nicht in dem notwendigen Maße erfüllt.

Der Theorie entsprechend zeigen alle Braunerden die höchste Konzentration an eingeschl. P_{Al+Fe} in dem über dem C-Horizont liegenden (B)-Horizont. Da die pH-Werte in (B)-Horizont höher als in A- und tiefer als in C-Horizont liegen, wäre mithin eine Anhäufung des eingeschl. P_{Al+Fe} bei mittleren pH-Werten zu erwarten.

Bei einer unmittelbaren Korrelierung des eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteils mit dem pH-Wert (Fig.39) läßt sich allerdings diese relative Anreicherung nicht sichern. Man kann sie höchstens deutlich machen, wenn die zu wenigen Meßpunkte zwischen pH 5 und 6 unberücksichtigt bleiben und die beiden übrigen Punktschwärme getrennt behandelt werden. Es ergeben sich dann die eingezeichneten Regressionslinien. Doch ist keiner der beiden Zusammenhänge gegen den Zufallshöchstwert des Korrelationskoeffizienten r zu sichern. Daß sich dieser Zusammenhang nicht sichern läßt wird aus Figur 37 verständlich. Wir müßten die Krümmung des Kurvensegmentes sichern, das durch die Regressionsgerade aus der e-Funktion herausgeschnitten wird. Wegen der großen Streuung, wie sie mit derartigen Objekten stets verknüpft ist, läßt sich je-

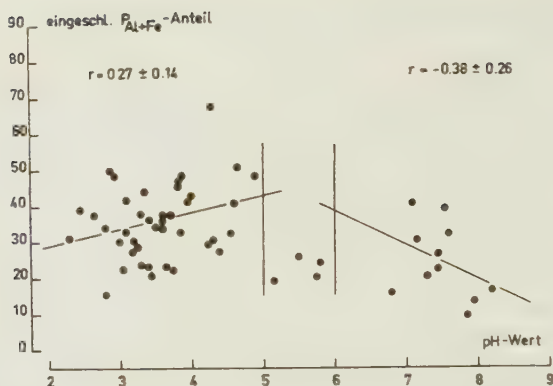


Fig. 39: Zusammenhang zwischen eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteil und pH-Wert

doch eine Sicherung so geringer Regressionskoeffizienten nicht erreichen. Doch ist eine unmittelbare Sicherung des Zusammenhanges zwischen eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteil und pH-Wert gar nicht notwendig. Aus den gesicherten Regressionen zwischen P_{Ca} -Anteil, fr. P_{Al+Fe} -Anteil und pH-Wert ergibt sich dieser Zusammenhang zwangsläufig, da sich P_{Ca} -Anteil, fr. P_{Al+Fe} -Anteil und eingeschl. P_{Al+Fe} -Anteil zu 100 ergänzen müssen; die ppm P der extrahierbaren P_{anorg} -Fraktionen sind ja auf die insgesamt extrahierte P-Menge bezogen.

6.5. Zusammenhang zwischen red.sol. P_{Fe} -Anteil und Eisenhydroxydgehalt

Die Extraktion der Bodenproben mit Citrat/Dithionit-Lösung gestattet den red.sol. P_{Fe} zu erfassen. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß es sich hier vor allem um Eisenphosphate handeln muß, die von Eisenhydroxyd umhüllt sind. Das läßt sich auch unmittelbar zeigen. In einem großen Teil der Citrat/Dithionit-Extrakte wurde neben P auch das gelöste Fe bestimmt. Figur 40 zeigt das Ergebnis. Der Zusammenhang ist durch den Korrelationskoeffizienten

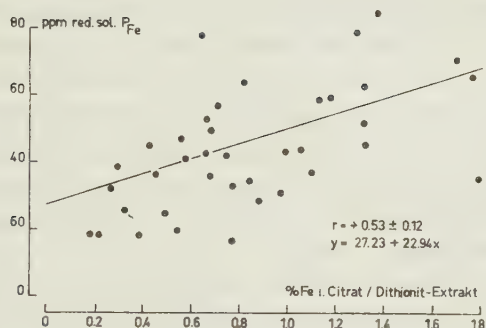


Fig.40: Zusammenhang zwischen ppm red.sol. P_{Fe} und %Fe im Citrat/Dithionit-Extrakt

$r = +0.53 \pm 0.12$ bei einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $p = 1\%$ gut gegen den Zufallshöchstwert gesichert. Daraus geht hervor, daß mit der Bildung von Eisenhydroxyd im Boden auch die Bildung von eingeschlossenem Eisenphosphat zunimmt. Dieses eingeschlossene Eisenphosphat kann dabei in Form von diskreten Kristalliten, etwa von Rockbridgeit oder Dufrenit, oder auch molekular in den Hydroxyden verteilt sein. Der red.sol. P_{Fe} kann im Eisenhydroxydanteil der amphoteren Gele ebenso wie in freiem Eisenhydroxyd eingeschlossen sein. In jedem Fall dürfte es sich um mehr oder weniger große Konkretionen handeln. L.C.WHEETING (1936) hat bei Untersuchung von "Shot soils" in Washington zeigen können, daß die Konkretionen reicher an Sesquioxiden und an Phosphor sind, als der umgebende Boden. Phosphor war ganz besonders in den Konkretionen konzentriert. Auch E.WINTERS (1938) kam bei Untersuchungen von Konkretionen in Podsolon zu dem Ergebnis, daß diese besonders reich an Eisen, Mangan, sowie an Aluminium sind. In einer ausführlichen Studie haben sich G.R.BAUWIN u. E.H.TYNER (1957 a u.b) mit dem "reductant soluble ironphosphate" im Boden und mit Bodenkongretionen befaßt. Auch sie bestätigen, daß

Eisen, Mangan und Phosphor in den Konkretionen besonders angereichert sind. Die Fraktion, die wir bisher kurz durch $\text{red.sol.P}_{\text{Fe}}$ symbolisiert haben, schließt also auch den Phosphor der eingeschlossenen Manganphosphate mit ein.

Zerteilt man die Konkretionen durch Mahlen, dann steigt die P-Löslichkeit in nicht reduzierenden konventionellen Lösungsmitteln zunächst an, wie G.R.BAUWIN und E.H.TYNER (1957b) zeigen konnten. Bei längerem Mahlen allerdings geht die Löslichkeit wieder zurück und kann unter die Anfangslöslichkeit herabsinken. E.TRUOG (1936) ebenso A.T.PERKINS u. A.H.KING (1945) kamen zu ähnlichem Ergebnis. Eine endgültige Erklärung dafür läßt sich allerdings noch nicht geben. Auf jeden Fall sollten Bodenproben vor einer P_{anorg} -Fraktionierung nicht gemahlen werden, denn eingeschlossenes Eisen- und Aluminiumphosphat erscheint nach dem Zermahlen der Konkretionen als freies Sesquioxidphosphat. Außerdem kann auch die Menge des insgesamt Extrahierbaren zurückgehen.

6.6. Der nicht extrahierbare anorganische Phosphor

Auch nach der Methode von S.C.CHANG u. M.L.JACKSON läßt sich nicht der gesamte anorganische Phosphor extrahieren. Man könnte also noch eine Fraktion des nicht extrahierbaren Phosphat-Phosphors (= $\text{n.extr.P}_{\text{anorg}}$) ausscheiden.

Zum $\text{n.extr.P}_{\text{anorg}}$ unseres Analysenverfahrens dürften vor allem Apatite gehören, die in Silikaten und Quarz eingeschlossen sind. Nach K.RA.KALA u. Th.G. SAMANA (1952) ist etwa 95% des Magmatitphosphors Bestandteil von Apatiten. Auch die in sehr kleinen Mengen enthaltenen PO_4 -Baugruppen in den Kristallgittern von Silikaten sind nicht extrahierbar. Wie C.E.MARSHALL (1935) und auch D.McCORNELL (1937) zeigen, können sich ja SiO_4 - und PO_4 -Gruppen wechselseitig im Silikatgitter vertreten.

Die Verteilung des $\text{n.extr.P}_{\text{anorg}}$ innerhalb der Profile und im Vergleich der einzelnen Profile läßt keine Regelmäßigkeit

erkennen.

Vom gesamten anorganischen P ließen sich im Durchschnitt aller Proben 73.1 ± 25.0 % extrahieren.

6.7. Pflanzenverfügbarkeit der P_{anorg} -Fraktionen

Eine Diskussion der Ergebnisse der P_{anorg} -Fraktionierung kann nicht an der Frage vorübergehen, welche Bedeutung die einzelnen P_{anorg} -Fraktionen für die Ernährung des Waldes haben.

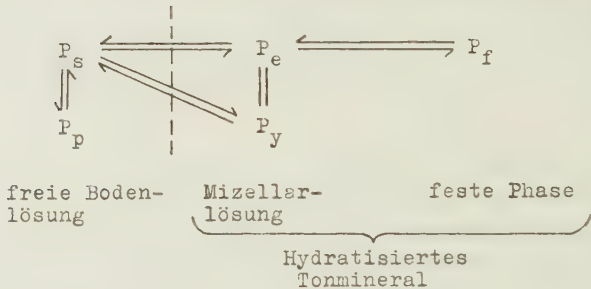
Die Nährelementversorgung der Pflanze schließt zwei Teilvorgänge ein: die Nachlieferung des Bodens und die Aufnahme durch die Pflanzenwurzel. Vom Ablauf beider Teilprozesse hängt die Verfügbarkeit eines Nährelements ab. Aber nur der erste Teilprozeß, die Nährelementnachlieferung, wird ausschließlich von Bodeneigenschaften beeinflusst,

Für das Verständnis der Nährelementversorgung, aber mehr noch für die Ausarbeitung sinnvoller Fragestellungen in Form des Experimentes und der Analyse, ist es unerläßlich zwischen Nährelementnachlieferung und Nährelementaufnahme zu trennen. Aus der Bodenuntersuchung läßt sich bestenfalls über die Nährelementnachlieferung Aufschluß gewinnen. Wir können also die oben gestellte Frage einengen auf die Bedeutung der P_{anorg} -Fraktionen für die P-Nachlieferung.

Unter Nährelementnachlieferung sei die Fähigkeit des Bodens verstanden, eine bestimmte Nährelementkonzentration in der Bodenlösung aufrecht zu erhalten. Die der Wurzeloberfläche in der Zeiteinheit zur Verfügung stehende P-Menge hängt davon ab. P wird in die Bodenlösung nachgeliefert aus der anorganischen Bodenmasse und durch Mineralisierung aus den organischen Bodenstoffen. Hier sei nur die Nachlieferung aus dem anorganischen Anteil diskutiert. Dabei halten wir uns ganz an die von L. WIKLANDER (1950) entwickelten Vorstellungen und benutzen deshalb auch seine Terminologie. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Kategorien des

anorganischen Bodenphosphors sind in Figur 41 dargestellt.

Fig.41: Die Kategorien des anorganischen Bodenphosphors nach L.WIKLANDER



Die Bedeutung der Symbole ist:

P_s (=solution)	= Phosphat in der freien Bodenlösung
P_e (=exchangeable)	= Phosphat an der Tonmineraloberfläche austauschbar gebunden
P_f (=fixed)	= Phosphat an der Tonmineraloberfläche nicht austauschbar gebunden
P_y	= Phosphat als freies Salz in der Mizellarlösung
P_p (=precipitated)	= Phosphat aus der freien Bodenlösung durch Al-, Fe- u. Ca-Ionen ausgefällt

Die Prozesse der P-Nachlieferung sind kurz formuliert:



In der letzten Reaktionsfolge ist der Schritt $P_f \longrightarrow P_e$ langsam und bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Die P-Nachlieferung läßt sich dann mit L.WIKLANDER durch folgende Beziehung kennzeichnen:

$$-\frac{dP}{dt} = k \cdot f_I \cdot f_E \cdot C_P$$

Hierin steht dP für die in der Zeiteinheit dt vom Boden in die Lösung nachgelieferte Menge P . k ist eine Proportionalitätskonstante, f_I bezeichnet den "intensity factor", f_E den "ease of defixation factor". C_P umfaßt die Menge $P_f + P_p$. Der "intensity factor" bezeichnet den Spiegel des leicht austauschbaren und gelösten P , also $P_s + P_y + P_e$. Die Geschwindigkeit der Reaktionen $P_f \longrightarrow P_s$ und $P_p \longrightarrow P_s$ wird durch den "ease of defixation factor" wiedergegeben.

An einem mechanischen Modell läßt sich die abstrakte Formel der P-Nachlieferung von L.WIKLANDER veranschaulichen (Fig.42). Das Modell besteht aus zwei mit Wasser gefüllten Zylindern, die durch ein enges Rohr miteinander verbunden sind. Im engen Zylinder ist die Höhe des Wasserstandes durch eine Öffnung begrenzt. Das ausfließende Wasser soll durch eine Vorrichtung immer wieder in den großen Zylinder zurückbe-

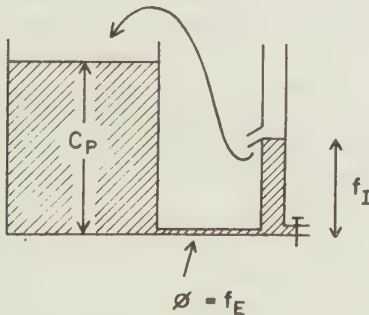


Fig.42: Modell zur Veranschaulichung der Formel der P-Nachlieferung von L.WIKLANDER

fördert werden. Im weiten Zylinder ist die Höhe des Wasserstandes dann ein Maß für C_P , im engen Zylinder für f_I . Den "extensivity factor" symbolisiert der Querschnitt des Verbindungsrohres. Das Öffnen des Hahnes rechts unten entspricht dem Eingreifen der Pflanze in das Lösungsgleichgewicht des Bodenphosphors. Beim Öffnen des Hahnes wird in der Zeiteinheit umso mehr Wasser ausfließen, je höher der Wasserstand in beiden Zylindern und je weiter das Verbindungsrohr ist. Im Boden dürfte f_I im allgemeinen klein sein, die entscheidenden Variablen der P-Nachlieferung sind dann nur f_E und C_P .

Nach diesen Darlegungen läßt sich nun die eingangs aufgeworfene Frage nach der Bedeutung der P_{anorg} -Fraktionen für die P-Nachlieferung präzise beantworten. Die Summe aus freiem Sesquioxýdphosphat-Phosphor und Calciumphosphat-Phosphor ($fr.P_{Al+Fe} + P_{Ca}$) stellt nichts anderes dar, als den C_P -Wert in der Gleichung L.WIKLANDERS. Denn nur aus diesen drei Fraktionen kann eine nennenswerte P-Nachlieferung erfolgen, nicht aber aus den Fraktionen $red.sol.P_{Fe}$ und $occl.P_{Al}$ oder gar dem nicht extrahierbaren, in Silikaten eingeschlossenem Phosphat. Die Ausnutzbarkeit der ersten drei Fraktionen geht auch aus den Untersuchungen von H.DÖRING (1956) hervor. Wir haben also von den Variablen, die die P-Nachlieferung bestimmen, nur eine erfaßt. Eine Aussage über die P-Nachlieferung ist deshalb erst möglich, wenn auch die anderen Variablen bekannt sind. Diese wurden in der vorliegenden Untersuchung nicht bestimmt.

7. Die P_{ges} -, P_{anorg} - und P_{org} -Konzentrationen der Feinerde in den einzelnen Bodenprofilen

Bisher haben wir nur die Verteilung der extr. P_{anorg} -Fraktionen näher verfolgt. Um eine Vorstellung vom P-Haushalt des Bodens zu bekommen, müssen auch der Gesamtphosphorgehalt der Horizonte und die beiden Hauptfraktionen P_{anorg} und P_{org} besprochen werden.

Die Diskussion über die Verteilung dieser Fraktionen soll sich zunächst auf die unmittelbaren, im ppm P der Feinerde ausgedrückten Analysenergebnisse erstrecken, und erst in den Abschnitten 9. und 10. auch auf die absoluten Mengen an anorganisch und organisch gebundenem Phosphor in der Feinerde jedes Horizonts - ausgedrückt in kg/ha - eingehen.

Um die Verteilungsunterschiede der Figuren 43 - 57 richtig deuten zu können, muß man sich klar machen, daß sie im wesentlichen das Ergebnis einer ganzen Reihe verschiedenartiger bodenbildender Prozesse sind, die einander überlagern. Dadurch treten scheinbare Unregelmäßigkeiten in der Verteilung fast mehr als die immer wiederkehrenden nahezu allen Profilen gemeinsamen Züge hervor. Hinzu kommt, daß das Ausgangsmaterial der Moränen- und Schotterböden durch seine Inhomogenität die P-Verteilung im Profil störend mitbeeinflusst.

Beim Vergleich der Profildiagramme fällt zunächst ganz allgemein die Tendenz einer Zunahme der P_{ges} -Konzentrationen von unten nach oben auf. Dieses Anschwellen der P-Konzentrationen vom C- zum A-Horizont kommt durch die Überlagerung von zwei ganz verschiedenen Verteilungsvorgängen zustande. Einmal erfolgt im Zuge der chemischen Verwitterung und Auswaschung löslicher Verwitterungsprodukte - vorallem des Calciumbicarbonats - eine relative P-Anreicherung, die in einer Erhöhung der P_{anorg} -Konzentrationen zum Ausdruck kommt; die Phosphate sind nämlich äußerst

Fig. 43 - 57: Die P_{ges} -, P_{anorg} - und P_{org} -Konzentrationen der Feinerde in den einzelnen Bodenprofilen, angegeben in ppm P

(Der organisch gebundene Anteil ist schwarz ausgefüllt, der anorganisch gebundene weiß geblieben)

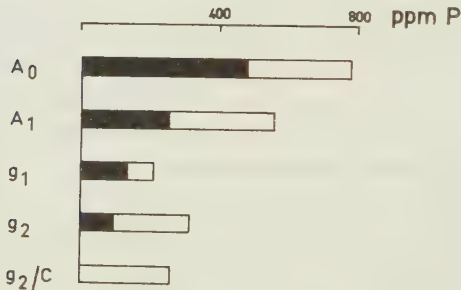


Fig.43: Pseudogley Betzigau aus Würmgrundmoräne

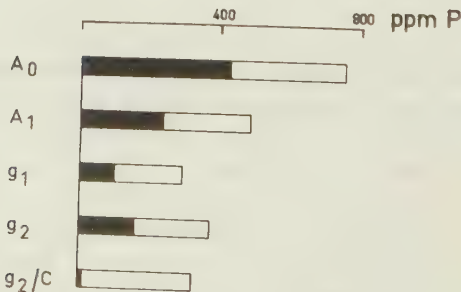


Fig.44: Pseudogley Kaufbeuren I aus Lößlehm über Ribmoräne

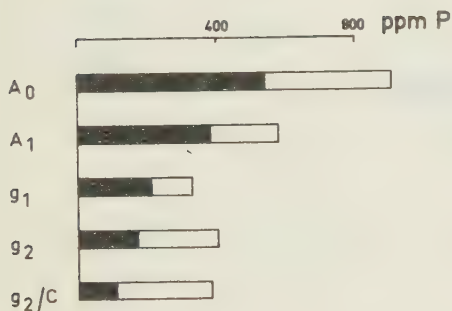


Fig.45: Pseudogley Schongau aus Würmgrundmoräne

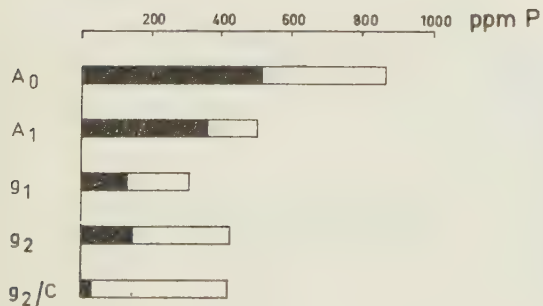


Fig.46: Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Würmgrundmoräne

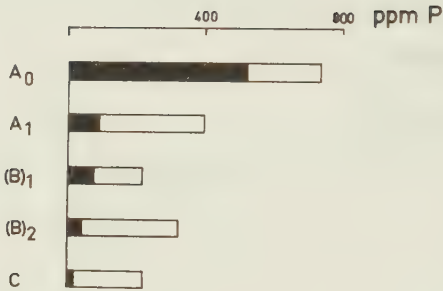


Fig.47: Zweisichtige Braunerde Kaufbeuren III
aus überdeckter Würmendoräne

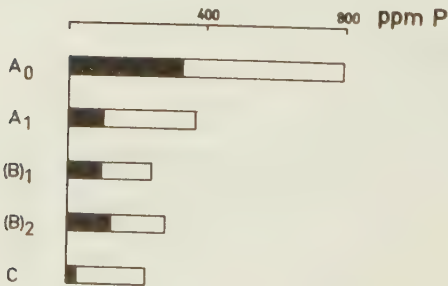


Fig.48: Zweisichtige Braunerde Landsberg I
aus überdeckter Würmendoräne

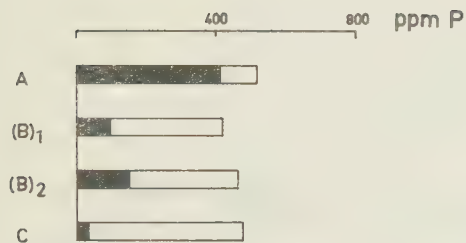


Fig.49: Zweischichtige Braunerde Sachsenried I aus überdeckter Rißendmoräne

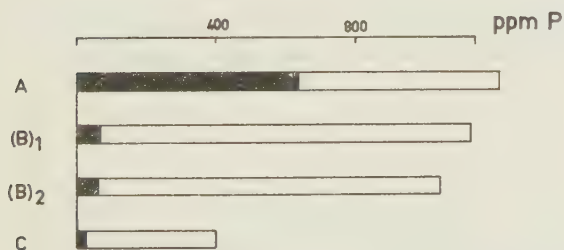


Fig.50: Zweischichtige Braunerde Traunstein aus überdeckter Rißendmoräne

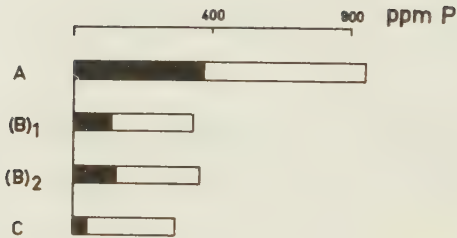


Fig. 51: Zweischichtige Braunerde Wasserburg aus überdecktem Rückzugsschotter der Würmvereisung

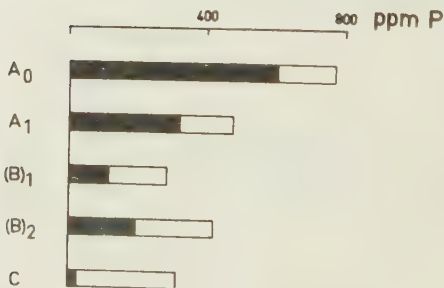


Fig. 52: Zweischichtige Braunerde Wolfratshausen aus überdeckter Würmendoräne

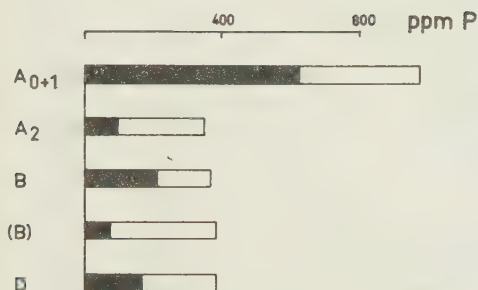


Fig.53: Podsolbraunerde Grönenbach aus Lößlehm über Deckenschotter

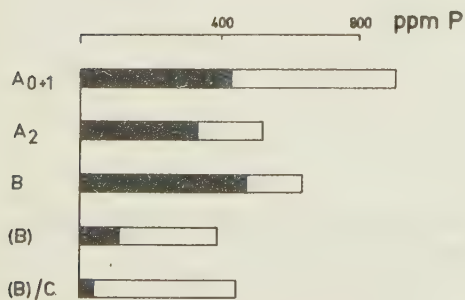


Fig.54: Podsolbraunerde Starnberg aus Lößlehm über Rißschotter

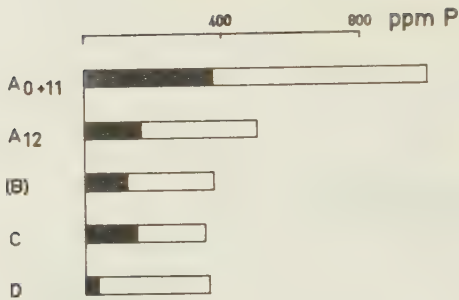


Fig.55: Braunerde Landsberg II aus Lößlehm über
Rißmoräne

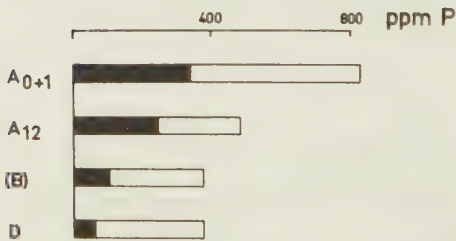


Fig.56: Braunerde Sachsenried II aus Solifluktiionslehm
über Rißmoräne

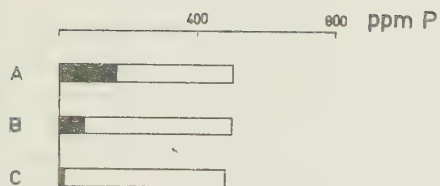


Fig.57: Parabraunerde Kaufbeuren II aus Löß über
Rißmoräne

schwer beweglich. Außer diesem Konzentrierungseffekt pumpt die Vegetation laufend Phosphor aus dem durchwurzelten Unterboden über die Waldstreu in den A-Horizont. Diese biologische Akkumulation macht sich in der hohen P_{org} -Konzentration des A_0 -Horizontes am stärksten bemerkbar. Über die mikrobielle Streuzersetzung führt die biologische Akkumulation auch zu einer Erhöhung der P_{anorg} -Konzentrationen im Oberboden. In den A_0 -Horizonten ist die P_{anorg} -Konzentration nahezu ausschließlich Ergebnis dieser P-Mineralisierung. Zumindest teilweise dadurch bedingt sind die gegenüber dem Unterboden etwas höheren P_{anorg} -Konzentrationen, die sich in A_1 -Horizont einiger Profile beobachten lassen. Um zu verstehen, daß durch die biologische P-Akkumulation die P_{anorg} -Konzentrationen nicht in sämtlichen A_1 -Horizonten deutlich angehoben sind, muß man sich vergegenwärtigen, daß die Figuren 43 - 57 ja nur die P-Konzentrationen, aber nicht P-Mengen wiedergeben. In den A_0 -Horizonten ist zwar die P-Konzentration hoch, die P-Menge aber in gleich großen Räumen sehr viel geringer als im A_1 -Horizont, da das Raumgewicht der A_0 -Horizontprobe wesentlich geringer ist. Würde beispielsweise der organisch gebundene Phosphor des A_0 -Horizontes von Kaufbeuren III (Fig.47) gänzlich mineralisiert, der A_0 -Horizont also im darunter liegenden A_1 -Horizont aufgehen, dann würde dadurch die P_{anorg} -Konzentration im A_1 -Horizont lediglich um 70 ppm P erhöht. Dieses Rechenbeispiel mag verständlich machen, warum der Ablauf anderer bodenbildender Prozesse und die Inhomogenität des Ausgangsmaterials die durch die biologische Akkumulation bedingte Erhöhung der P_{anorg} -Konzentrationen im A_1 -Horizont meist verdecken. Ebenso wird verständlich, daß die P_{ges} -Konzentrationen in den A-Horizonten der Profile Sachsenried I (Fig.49) und Kaufbeuren II (Fig.57) kaum höher als im Unterboden liegen. Auf diesen beiden Standorten ist Mull die vorherrschende Humusform, der A_0 -Horizont geht also laufend im A_1 -Horizont auf.

Die Zunahme der P_{ges} -Konzentrationen von unten nach oben wird in mehreren Braunerden im $(B)_1$ -Horizont (Fig. 47, 48, 49, 51 und 52) und in allen Pseudogleyen (Fig. 43-46) im g_1 -Horizont von einer Abnahme der P_{ges} -Konzentrationen unterbrochen. In den $(B)_1$ -Horizonten dürfte ein Wechsel im Ausgangsmaterial die dominierende Ursache sein, in den g_1 -Horizonten hingegen der Pumpeffekt der Vegetation, der mit einer Abnahme der P_{anorg} -Konzentrationen im durchwurzelter Raum verbunden ist. Die Durchwurzelung der Fichte konzentriert sich ja in den Pseudogleyen auf den A- und g_1 -Horizont, da der Lufthaushalt in diesen Horizonten für Fichte einigermaßen günstig ist.

In den beiden Podsolbraunerden (Fig. 53 u. 54) tritt ein Rückgang der P_{ges} -Konzentration bereits im A_2 -Horizont auf. Eine solche Verteilung gehört zum Charakteristikum aller podsolierten Böden, denn mit der Lösung und Abwärtsbewegung des Aluminiums, des Eisens und des Mangans durch organische Chelatoren wandert auch der Phosphor aus dem A- in den B-Horizont ab. Wie die Figuren zeigen, wandert der Phosphor dabei offensichtlich vor allem in organischen Verbindungen.

Eine Abwärtsbewegung des organisch gebundenen Phosphors deutet sich auch in einigen zweischichtigen Braunerden (Fig. 48, 49 u. 52) und in einigen Pseudogleyen (Fig. 44 u. 46) an, wo die P_{org} -Konzentration im $(B)_2$ -Horizont und im g_1 -Horizont eine Erhöhung aufweist. In Abschnitt 9.2. soll auf diesen bodenbildenden Prozeß näher eingegangen werden.

8. Umrechnung von Elementkonzentrationen auf Elementmengen im Bodenraum

8.1. Zur Interpretation der Elementmengen

Mit der Pumpleistung der Pflanzen erklärten wir uns die Lücken in der P_{ges} -Konzentration des Unterbodens und die hohen P_{ges} -Konzentrationen im A-Horizont. Eine Vorstellung vom Ausmaß dieses Vorganges kann man sich aber erst verschaffen, wenn man von den unmittelbaren Analysenwerten - sie sind in ppm P der Feinerde ausgedrückt - auf die P-Mengen im Bodenraum umrechnet.

Die umgerechneten kg-Werte gewähren nicht nur einen Einblick in den Stoffumsatz im Boden, sondern geben auch eine Vorstellung vom Nährelementvorrat. Für die Versorgung der Bäume ist der Nährelementvorrat im Bodenraum maßgebender als die Nährelementkonzentration. Dem Wurzelsystem jedes Baumes steht ja nur ein begrenzter Raum zur Ausbeutung zur Verfügung. Er wird vor allem durch die physikalische Bodenbeschaffenheit, das Alter des Baumes und die Wurzelkonkurrenz bestimmt. Enthält nun die Feinerde zweier Böden in gleich großen durchwurzelter Räumen die gleiche P_{ges} -Konzentration, so kann die P-Versorgung der Bäume doch sehr verschieden sein, weil ein hoher Steingehalt oder ein sehr großes Porenvolumen des einen Bodens zu einer wesentlich geringeren Feinerde-Konzentration und damit zu einer kleineren P_{ges} -Menge in der Raumeinheit führt.

8.2. Verteilung von Gewichtsprozent Feinerde, Volumengewicht und Feinerdemengen im Boden

In den Figuren 58-60 ist aus jeder der drei Gruppen ein Profil herausgegriffen, um daran die Verteilung des Feinerdenanteils, des Volumengewichts und der Feinerdemengen im Boden aufzuzeigen. Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß die Gewichtsprozent Feinerde im Profil im allgemeinen von unten nach oben zunehmen, während das Volumengewicht abnimmt.

Fig. 58 u. 59: Verteilung von Gewichtsprozent Feinerde (▲), Volumengewicht (■) und Feinerdemengen (●) im Boden

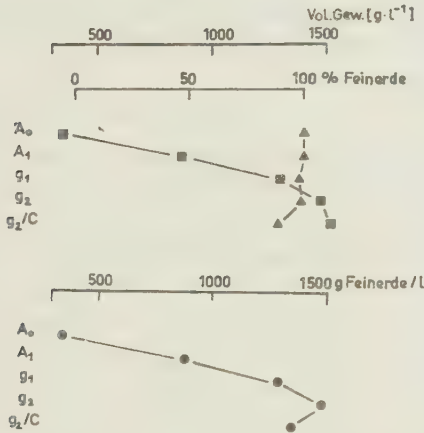


Fig. 58: Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Würmgrundmoräne

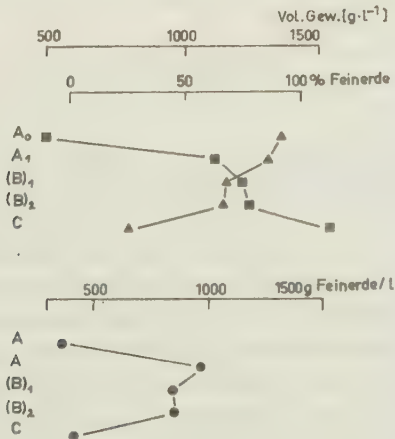


Fig. 59: Zweischichtige Braunerde Landsberg I aus überdeckter Würmdeckschottermoräne

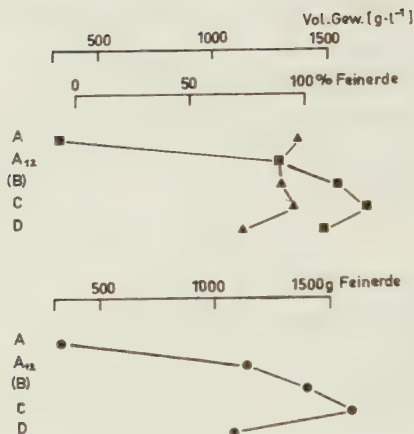


Fig.60: Verteilung von Gewichtsprozent Feinerde, Volumengewicht und Feinerdemengen in der Braunerde Landsberg II aus LÖBlehm

- Volumengewicht
- ▲ Gewichtsprozent Feinerde
- g Feinerde/l

Die Zunahme des Volumengewichts mit zunehmender Bodentiefe ist zurückzuführen auf die auflockernde Wirkung der Durchwurzelung, der Bodentiere und des Bodenfrostes. Da diese Faktoren von oben her gerichtet in das Profil eingreifen, ist ihre mit der Tiefe abnehmende Wirkung verständlich. Da auch die physikalische und chemische Verwitterung von oben her in das Profil eingreifen, ist die Zunahme des Feinerdegehaltes mit abnehmender Bodentiefe ebenfalls zu erwarten.

Die Feinerdemengen nehmen meist vom C-Horizont her etwas zu und gehen dann im A₁-Horizont, besonders aber im A₀-

Horizont sehr stark zurück, bedingt durch die starke Abnahme des Volumengewichtes.

8.3. Fehler der Umrechnung von Elementkonzentrationen auf Elementmengen im Bodenraum

Die auf dem ^uBodenraum umgerechneten Analysenwerte sind natürlich durch den Fehler der Feinerdegehalt- und Volumengewichtsermittlung belastet.

Der Fehler der Feinerdegehaltsbestimmung war $\bar{s} = \pm 4\%$ Feinerde, der Fehler der Raumgewichtsbestimmung $\bar{s} = \pm 50 \text{ g/l}$. Der resultierende Gesamtfehler hängt von der Größe des Volumengewichtes, des Feinerdegehaltes und der Elementkonzentration ab und ist somit auch in seinem Relativwert für jede Bodenprobe und jeden Analysenwert verschieden. Die Ermittlung obiger Fehler geht, um eine hinreichend große statistische Masse zu erhalten, von der Annahme aus, daß der Fehler keine individuelle Bodenkonstante ist. Aus den Einzelwerten der Fehler für jede Bodenprobe wurde ein mittlerer Fehler errechnet. Die Fehlerermittlung hat also nur den Charakter einer Abschätzung. Infolgedessen ist es wenig sinnvoll, für jede Bodenprobe die Einzelfehler der Elementmengen anzugeben.

Wir haben deshalb aus jeder Bodengruppe nur ein Profil herausgegriffen, um daran den ungefähren Fehlerbereich an den Werten für C_{org} , N_{ges} , P_{ges} und P_{org} aufzuzeigen (Tab.22-24). Die angegebenen Werte stellen für jeden Horizont die Elementmengen in der Feinerde eines 1 cm mächtigen und 1 ha großen Bodenraumes dar.

Die Werte der Elementmengen sind außerdem noch durch die Standortsstreuung der Analysenergebnisse belastet. Die Streuung der C_{org} -, N_{ges} - und P_{ges} -Werte wurde für die A-Horizonte ermittelt. Die durchschnittliche Standortsstreuung der N_{ges} -Werte war $\bar{s} = \pm 0.195 \% \text{ N}$, der Variabilitätskoeffizient $\bar{v} = 22.3\%$; der Variabilitätskoeffizient ist dabei auf

Tab.22: Einfluß des Fehlers der Feinerdegehalts- und Volumengewichtsermittlung auf die kg Elementmengen im 1 cm mächtigen Horizontausschnitt eines Hektar

Pseudogley-Stagnogley Dießen aus Würmgrundmoräne

	g Feinerde/l	C _{org}	N _{ges}	P _{ges}	P _{org}
A ₀	420	10 600	550	36	21
	350	8 890	460	30	18
	285	7 240	370	25	14
A ₁	970	4 490	410	49	34
	875	4 040	370	44	31
	780	3 620	330	39	27
E ₁	1 405	1 050	120	43	18
	1 285	960	110	40	16
	1 175	880	100	36	15
E ₂	1 605	640	110	68	23
	1 475	590	100	63	21
	1 355	540	90	58	20
E ₂ /C	1 470	280	44	62	3.8
	1 345	260	40	57	3.5
	1 230	230	37	52	3.2

0.875 % N, den durchschnittlichen N-Gehalt der A₀- und A₁-Horizonte bezogen. Die Standortstreuung der C_{org}-Werte ist durch $\bar{s} = \pm 3.18$ % C und $\bar{v} = 18.1$ % gekennzeichnet. Der durchschnittliche Variabilitätskoeffizient der P_{ges}-Werte ist $\bar{v} = 13.3$ %, die Standardabweichung $\bar{s} = \pm 81.1$ ppm P.

Zur Umrechnung auf die Elementmengen in einem Horizont sind die in den Tabellen 22 - 24 enthaltenen Werte noch mit den betreffenden Horizontmächtigkeiten zu multiplizieren. Da die Horizontmächtigkeit schon auf kleinem Raume schwankt und die Horizontabgrenzung bis zu einem gewissen Grade Ermessensfrage ist, ist hierbei ein weiterer Fehler unvermeidlich.

Tab.23: Einfluß des Fehlers der Feinerdegehalts- und Volumengewichtsermittlung auf die kg Elementmengen im 1 cm mächtigen Horizontausschnitt eines Hektar

Zweischichtige Braunerde Landsberg I aus überdeckter Würmendoräne

	g Feinerde/l	C _{org}	N _{ges}	P _{ges}	P _{org}
A ₀	440	11 190	540	35	14
	375	9 470	460	30	12
	310	7 840	380	25	10
A ₁	1 080	3 930	260	40	11
	975	3 560	230	36	10
	880	3 200	210	33	9
(B) ₁	950	850	75	23	10
	850	750	65	21	9
	760	670	60	19	8
(B) ₂	960	560	65	27	12
	860	500	60	24	11
	765	440	50	22	9
C	515	90	13	12	1.5
	415	75	11	9	1.2
	325	60	8	7	1.0

Schließlich haben wir, da ja nur Proben der Haupthorizonte analysiert wurden, die Übergangshorizonte jeweils zur Hälfte den benachbarten Horizonten bei der Umrechnung zugeschlagen.

Bei der Interpretation der in den Figuren 61 - 75 dargestellten Ergebnisse ist dementsprechend Zurückhaltung geboten. Aus den Werten in den Tabellen 22 - 24 kann man ungefähr entnehmen, welche Differenzen noch zu sichern sind. Doch gewinnen Differenzen, die an den Einzelprofilen nicht zu sichern sind, Gewicht, wenn sie bei verwandten Profilen immer wieder auftreten.

Tab. 24: Einfluß des Fehlers der Feinerdegehalts- und Volumengewichtsermittlung auf die kg Elementmengen im 1 cm mächtigen Horizontausschnitt eines Hektar

Braunerde Landsberg II aus Lößlehm über Rißmoräne

	g Feinerde/l	C _{org}	N _{ges}	P _{ges}	P _{org}
A ₀₊₁₁	395	9 940	460	39	15
	330	8 200	380	32	12
	265	6 620	310	26	10
A ₁₂	1 255	1 720	120	63	20
	1 140	1 560	110	57	19
	1 035	1 420	100	52	17
(B)	1 520	550	90	57	18
	1 395	500	85	53	17
	1 275	460	75	48	15
(B)/C	1 725	590	80	60	25
	1 590	540	75	56	23
	1 460	500	70	51	22

9. Die C_{org} -, N_{ges} -, N_{org} -, P_{ges} - und P_{org} -Vorräte der einzelnen Böden

9.1. Verteilung der C_{org} -, N_{ges} -, N_{org} -, P_{ges} - und P_{org} -Vorräte im Boden

Die Figuren 61 - 75 zeigen, wie die C_{org} -, N_{ges} -, N_{org} -, P_{ges} - und P_{org} -Vorräte in den verschiedenen Böden verteilt sind. Die Auflage nicht mitgerechnet, wurden dabei die Vorräte bis zu 1 m Bodentiefe berücksichtigt. Jedem Horizont entspricht eine liegende Säule. Ihre Länge gibt den Vorrat in einem 1 ha großen und 1 cm mächtigen Horizontausschnitt, ihre Stärke maßstabgerecht die Horizontmächtigkeit wieder. Die Fläche der Säule entspricht also der Menge je Horizont. Der organisch gebundene Anteil ist schwarz ausgefüllt, der anorganisch gebundene Teil weiß geblieben. Da die Maßstablänge 10 000 kg C, 1 000 kg N und 100 kg P darstellt, entspricht gleiche Säulenlänge von C_{org} , N_{org} und P_{org} einem C:N-Verhältnis der organischen Substanz von 10:1, einem C:P-Verhältnis von 100:1 und einem N:P-Verhältnis von 10:1.

Um den Überblick zu erleichtern, wurden die einzelnen Böden wieder in 3 Gruppen zusammengefaßt und für jede eine Durchschnittsverteilung der C_{org} -, N_{org} -, N_{ges} -, P_{org} - und P_{ges} -Mengen ermittelt. In Tabelle 25 sind die Durchschnittswerte der C_{org} -, N_{org} -, N_{ges} -, P_{org} - und P_{ges} -Mengen in den Horizontausschnitten (Spalte a) und in den Gesamthorizonten (Spalte b) für diese Profilgruppen zusammengestellt.

Bei den zweischichtigen Braunerden Traunstein und Wasserburg war es nicht möglich, A_0 und A_1 -Horizonte bei der Probenahme zu trennen, da der A_1 -Horizont nur sehr wenig ausgeprägt war. Bei Ermittlung der Durchschnittswerte für die A_0 - und A_1 -Horizonte der zweischichtigen Braunerden aus Schotter haben wir deshalb die A-Horizonte dieser beiden Profile als A_0 -Horizonte gewertet. Die letzte Profilgruppe faßt nur die Profile der Standorte Grönenbach, Landsberg II, Sachsenried II und Starnberg zusammen, wobei die B-Horizonte von Grönenbach

Fig.61 - 75: Verteilung der organisch (■) und anorganisch (□) gebundenen C-, N- und P- Vorräte im Boden bis zu 1 m Tiefe

(Die Säulenlänge gibt die Elementmenge in der Feinerde eines 1 cm mächtigen und 1 ha großen Bodenraumes wieder)

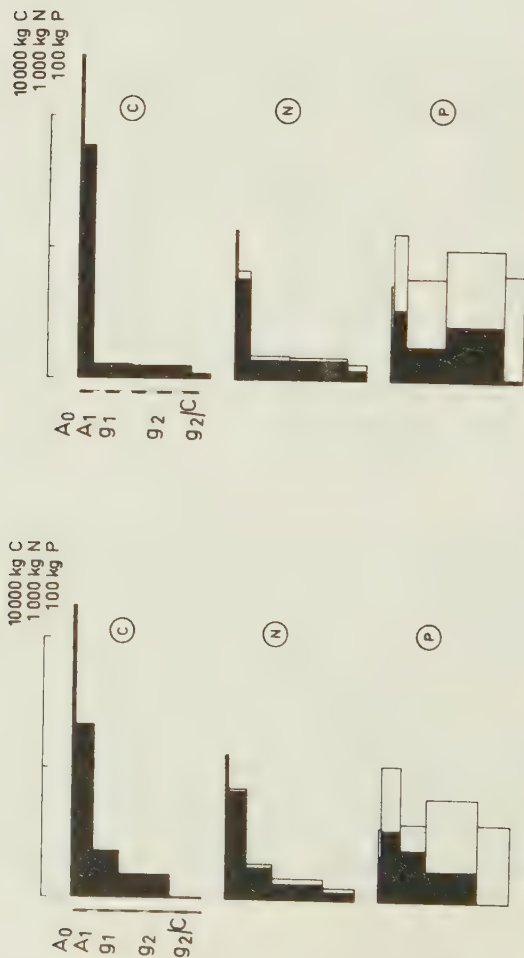


Fig. 61: Pseudogley Betzigau aus Würmgrundmoräne

Fig. 62: Pseudogley Kaufbeuren I aus Lößlehm über Rißmoräne

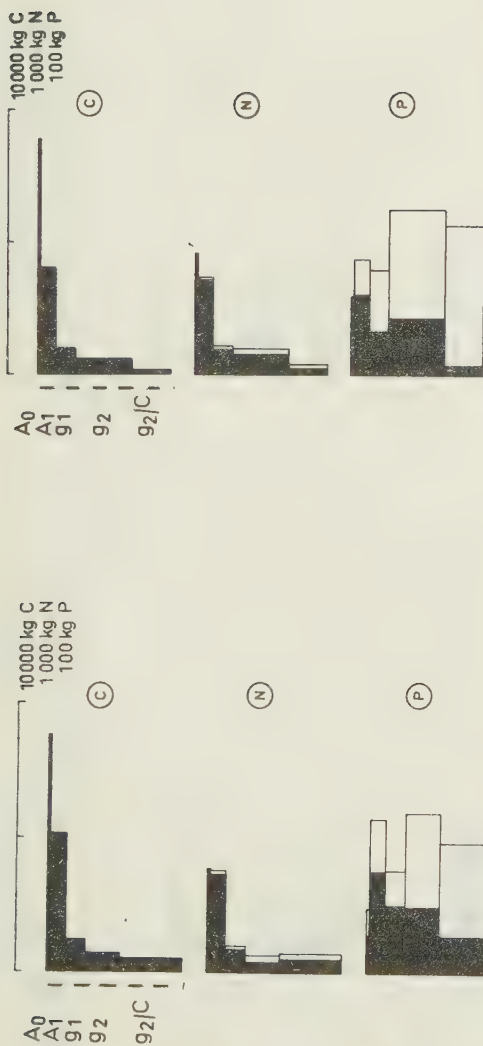


Fig. 63: Pseudogley Schongau aus
Würmgrundmoräne

Fig. 64: Pseudogley-Stagnogley Dießen
aus Würmgrundmoräne

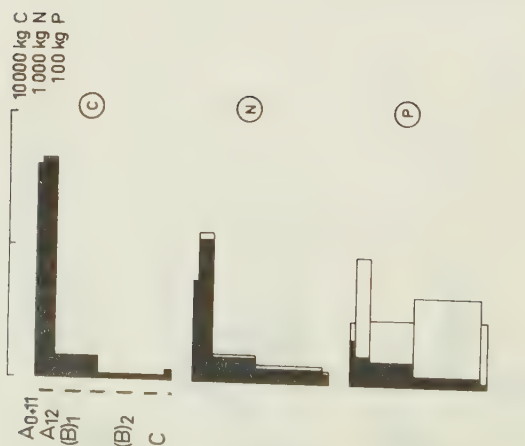


Fig. 65: Zweischichtige Braunerde Kaufbeuren III aus überdeckter Würmendoräne

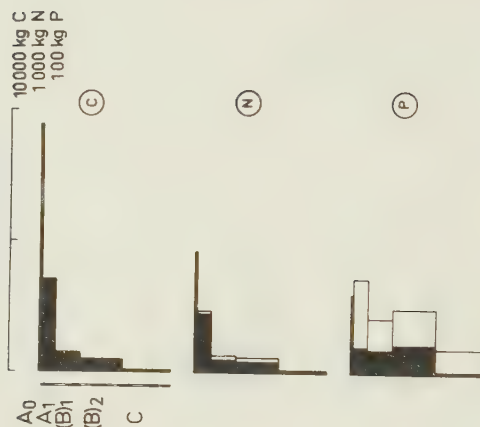


Fig. 66: Zweischichtige Braunerde Landsberg I aus überdeckter Würmendoräne

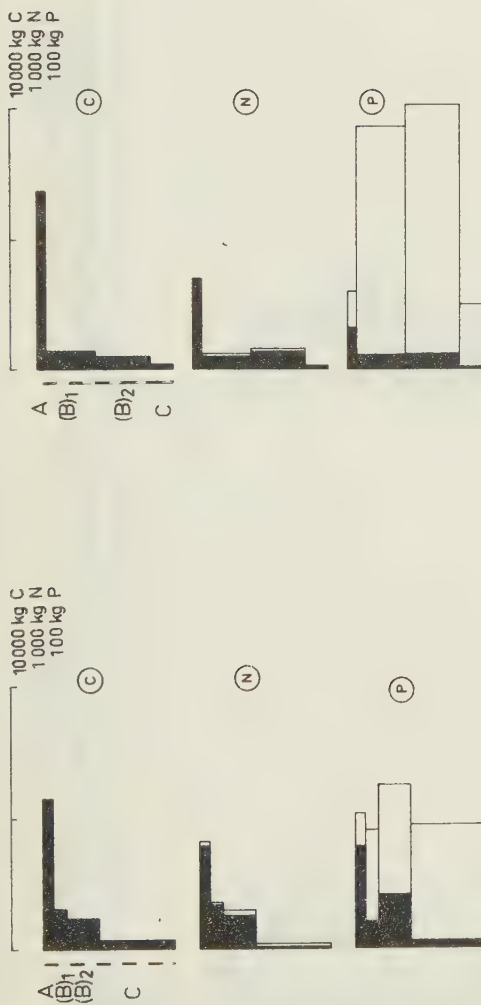


Fig. 67: Zweischichtige Braunerde
senried I aus überdeckter
Reißendmoräne

Fig. 68: Zweischichtige Braunerde
Traunstein aus überdeckter
Reißendmoräne

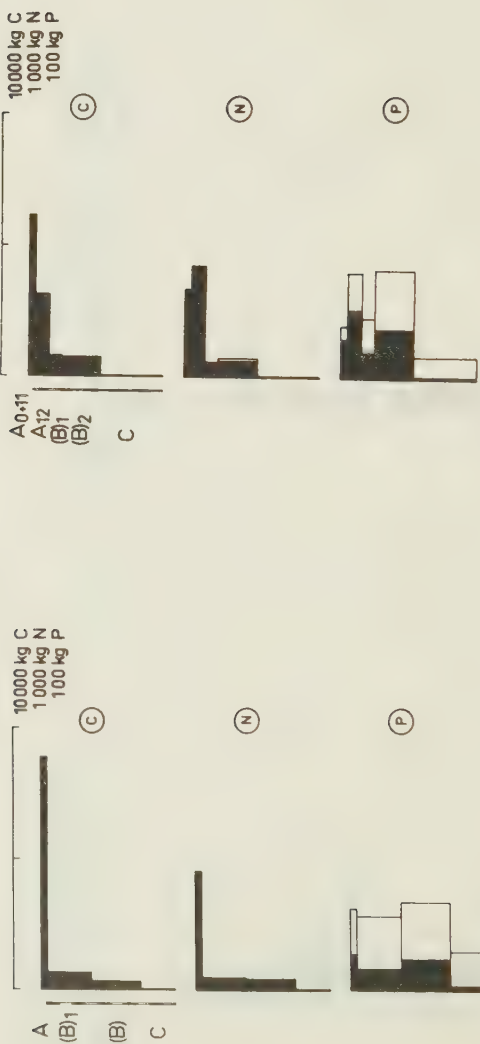


Fig. 69: Zweischichtige Braunerde Wasserburg aus überdecktem Rückzugschotter der Würmvereisung

Fig. 70: Zweischichtige Braunerde Wolfzatshausen aus überdeckter Würmendoräne

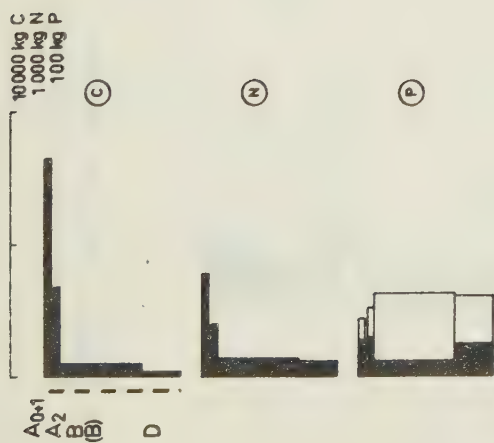


Fig. 71: Podsolbraunerde Gröbenbach aus Lösslehm über Deckenschotter

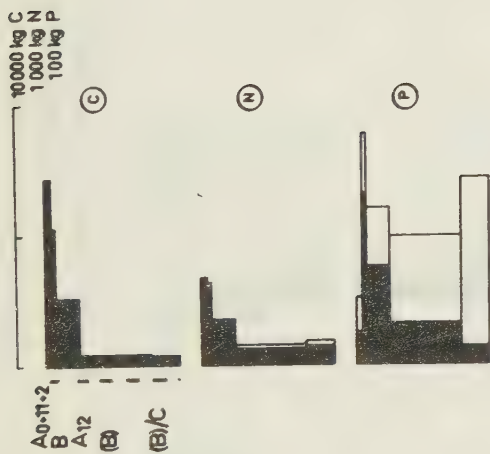


Fig. 72: Podsolbraunerde Starnberg aus Lösslehm über Risschotter



Fig. 73: Braunerde Landsberg II aus Löslehm über Rißmoräne

Fig. 74: Braunerde Sachsenried II aus Solifluktionslehm über Rißmoräne

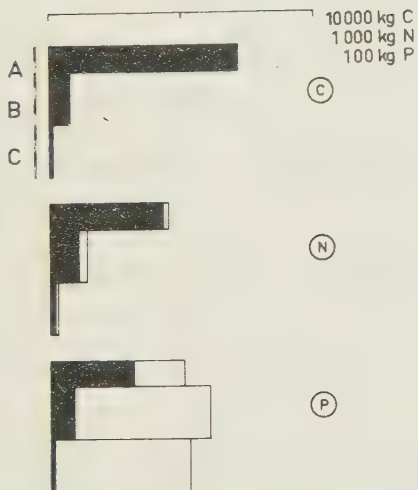


Fig.75: Parabraunerde Kaufbeuren II aus
Löß über Rißmoräne

Tab.25: Durchschnittliche Verteilung der C_{org} , N_{org} , N_{ges} , P_{org} und P_{ges} -Mengen in den 1 cm-Horizontausschnitten (Spalte a) und in den Gesamthorizonten (Spalte b) der 3 Profilgruppen
(C_{org} -Mengen in t/ha, übrige Werte in kg/ha)

	C_{org}		N_{org}		N_{ges}		P_{org}		P_{ges}	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
A_0	10.30	20.6	491	1 030	491	1 030	20	50	33	80
A_1	6.17	74.7	357	4 710	374	4 910	31	370	52	640
B_1	1.12	21.0	95	1 880	109	4 150	18	380	37	740
B_2	0.66	24.9	63	2 570	82	3 450	20	1 070	53	2 390
B_2/C	0.24	8.5	37	1 130	55	1 650	4	190	44	1 320
		149.7		11 320		12 990		2 060		5 170
A_0	7.89	34.9	390	1 770	390	1 770	15	50	27	120
A_1	5.19	52.8	396	4 040	410	4 180	21	210	44	440
(B) 1	0.88	19.2	79	1 710	88	1 910	9	190	39	1 070
(B) 2	0.60	19.5	66	2 290	79	2 730	12	390	50	1 810
C	0.18	5.3	12	275	17	430	2	60	22	780
		131.7		10 085		11 020		940		4 220
A_{0+1}	7.94	37.6	364	1 710	364	1 710	12	60	26	120
A_{12}	2.25	36.2	144	2 710	154	2 470	26	430	54	870
(B)	0.50	26.2	68	3 520	790	4 100	13	660	47	2 440
(B)/C	0.47	12.5	64	1 630	85	2 170	15	430	64	1 630
D	0.31	9.8	54	1 980	65	2 400	9	330	33	1 260
		122.3		11 150		12 850		1 910		6 320

und Starnberg sowie der A_2 -Horizont von Grönenbach nicht berücksichtigt sind. Das Profil Kaufbeuren II ist in dieser Zusammenfassung nicht enthalten, da es zu sehr aus dem Rahmen der Gruppe herausfällt.

Die Durchschnittsverteilung gibt die tatsächlichen Verhältnisse der C_{org} -, N_{org} - und N_{ges} -Verteilung für alle 3 Gruppen gut wieder. Bei den Werten der P_{org} - und P_{ges} -Verteilung muß man sich hingegen dessen bewußt sein, daß die Zusammenfassung besonders bei Gruppe 3 nicht ebenso zwanglos ist; die Unterschiede zwischen den zusammengefaßten Böden sind hier zu groß. Doch soll die Zusammenfassung nur den Überblick erleichtern, die Einzelheiten sind aus den Abbildungen ersichtlich.

Betrachten wir zunächst die Werte in den Spalten a der Tabelle 25, die durchschnittliche Verteilung im 1 cm-Horizontausschnitt. Die C_{org} -Mengen nehmen mit zunehmender Profiltiefe stark ab. Im A_0 -Horizont betragen sie 8 - 10 t C/ha, im A_1 -Horizont 5 - 6 bzw. 2 t C/ha, in den g- und (B)-Horizonten rund 0.5 - 1.0 t C/ha und in den C-Horizonten nur 0.2 - 0.5 t C/ha. Auf das dünne podsoliierte Band im Oberboden der Podsolbraunerde Grönenbach sei hingewiesen. Es wird in der C_{org} -, ebenso wie in der N_{org} - und P_{org} -Verteilung sichtbar.

Auch die N_{org} - und N_{ges} -Mengen nehmen im Profil von oben nach unten ab. Die A-Horizontausschnitte enthalten etwa 350 - 500 kg N_{ges} /ha, die C-Horizonte rund 20 - 60 kg N_{ges} /ha.

Die P_{org} -Verteilung ist jedoch gänzlich anders. Die höchsten Mengen im Horizontausschnitt enthält der A_1 -Horizont mit 20 - 30 kg P_{org} /ha. Die A_0 -Horizonte enthalten ebenso wie die g- und (B)-Horizonte nur 10-20 kg P_{org} /ha. Dies überrascht vielleicht, da ja die P_{org} -Konzentrationen im A_0 -Horizont am höchsten sind. Es wird aber verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das Volumengewicht der A_0 -Horizontproben sehr niedrig ^{ist} und die Feinerdemengen deshalb wesentlich geringer sind als in den Mineralbodenhorizonten.

Wenn wir die Gesamtmengen in den einzelnen Horizonten ermitteln (Spalte b d. Tab. 25), dann sind die oben angeführten Werte mit der Mächtigkeit der einzelnen Horizonte - ausgedrückt in cm - zu multiplizieren. Dadurch wird der Beitrag der A_0 -Horizonte zu den im Profil enthaltenen Gesamtmengen nochmals verkleinert. Die Maxima in der C_{org} -, N_{org} -, N_{ges} -, P_{org} - und P_{ges} -Verteilung schieben sich im Profil weiter nach unten. Die größten C_{org} -Mengen enthalten nicht die A_0 -sondern die A_1 -Horizonte. Die größten N_{org} - und N_{ges} -Mengen enthalten ebenfalls die A_1 - bzw. (B)-Horizonte der Profilgruppe 3. Die größten Mengen P_{org} weist hingegen bei den Pseudogleyen der g_2 -Horizont, bei den zweischichtigen Braunerden aus Schotter der (B)₂-Horizont und in der Gruppe 3 wiederum der (B)-Horizont auf.

Hat man nur die unmittelbaren Analysenwerte - ausgedrückt in Gewichtsprozent der Feinerde - vor Augen, dann läßt man sich leicht dazu verleiten, dem A-Horizont allzugroßes Gewicht in der Stoffbilanz beizumessen. Nur die Multiplikation dieser Werte mit dem Feinerdeanteil und dem Volumengewicht vermittelt die richtige Vorstellung von der Mengenverteilung innerhalb des Bodenprofiles.

9.2. Die Anreicherung von P_{org} im Unterboden

Stellen wir ein Ergebnis des vorigen Abschnitts noch einmal besonders heraus: die unterschiedliche Verteilung von C_{org} , N_{org} und P_{org} im Profil. Sie wird besonders deutlich, wenn wir ermitteln, wieviel Prozent der im Profil bis 1 m Tiefe vorhandenen C_{org} -, N_{org} - und P_{org} -Vorräte auf den A-Horizont entfallen. Wie Tabelle 26 zeigt, sind durchschnittlich 60 % des C_{org} -, 47 % des N_{org} - und 26 % des P_{org} -Vorrates im A-Horizont enthalten.

Dem entspricht, daß die C:N-, C:P- und N:P-Verhältnisse der organischen Substanz (Spalten 2, 3 und 4, der Tab. 29-31) im Unterboden enger sind als im Oberboden. Die C:N- und N:P-

Tab. 26: Die im A-Horizont enthaltenen Mengen C_{org} , N_{org} und P_{org} in Prozent der im Boden bis 1 m Tiefe enthaltenen Gesamtmengen

	C_{org}	N_{org}	P_{org}
Betzigau	63.1	56.3	36.5
Dießen	58.2	48.4	24.1
Grönenbach	39.9	22.8	7.7
Kaufbeuren I	73.8	44.2	10.5
Kaufbeuren II	79.3	62.2	59.5
Kaufbeuren III	73.8	54.7	27.6
Landsberg I	63.3	55.2	19.0
Landsberg II	53.7	33.4	17.4
Sachsenried I	41.4	36.0	28.1
Sachsenried II	71.1	45.7	31.4
Schongau	57.4	53.1	22.5
Starnberg	63.2	43.3	39.4
Traunstein	48.5	31.2	18.7
Wasserburg	54.6	43.5	8.0
Wolfratshausen	66.3	70.0	33.2
Durchschnittswert	60.5	46.7	25.6

Verhältnisse machen besonders deutlich, daß im Unterboden N-, besonders aber P-reiche organische Verbindungen überwiegen müssen.

Wie sollen wir dieses Ergebnis deuten? Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor werden nur durch höhere Pflanzen und durch Bodenorganismen in organische Bindung überführt. Die meisten Bodenorganismen sind C-heterotroph und deshalb in ihrer Lebenstätigkeit vom Streufall der höheren Vegetation abhängig. Wenn keine weiteren Prozesse ablaufen, müßte also die Verteilung von C_{org} , N_{org} und P_{org} im wesentlichen durch die Streuanlieferung und -zersetzung bestimmt sein. Orga-

nisch gebundener Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor müßten im Profil nach der Tiefe hin gleichmässig vor allem aber übereinstimmend abnehmen. Mikroben-, Tier- und Wurzelmasse im Unterboden sowie die verfrachtende Tätigkeit der Bodentiere reichen nicht aus um zu erklären, wie die großen P_{org} -Mengen dorthin gelangen. Vor allem aber bleibt dabei völlig offen, warum besonders organisch gebundener Phosphor dort angehäuft ist.

Wir müssen deshalb annehmen, daß organische P-Verbindungen mit dem Sickerwasser in den Unterboden verfrachtet und dort festgehalten werden. H.A.LUNT (1933) hat die Auswaschung von Streumaterial in Buchenbeständen untersucht. Sieben Wochen nach dem Straufall betrug der K-Verlust 80 %, der P-Verlust 52 %, während der N- und Ca-Verlust nicht nennenswert war. Auch E.RAMANN (1888) wies eine erhebliche K- und P-Auswaschung der Kiefernstreu nach. Da ein Großteil der organischen P-Verbindungen wasserlöslich ist, überrascht dieses Ergebnis nicht.

In welcher Weise werden aber nun die in den Unterboden eingewaschenen organischen P-Verbindungen festgelegt? Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß die Masse des bisher identifizierten organischen Bodenphosphors Phytin- und Nukleインphosphor ist. Phytin kann, ähnlich wie anorganischer Phosphor, im sauren Bereich durch Al- und Fe(III)-Ionen, im neutralen und basischen Bereich durch Ca- und Mg-Ionen ausgefällt werden (vgl. N.E.J.PEDERSEN (1953)). Diese Phytate sind den Mikroorganismen nur noch beschränkt zugänglich. Nukleinkörper werden durch Kopplung an Tonminerale im Boden festgehalten und stabilisiert. Vor allem amerikanische Forscher haben sich in den letzten Jahren mit der Festlegung organischer Verbindungen an Tonmineralen besonders befaßt (C.A.J.GORING u. W.V.BARTHOLOMEW (1949 u.1952), L.E.ENSMINGER (1942), L.E.ENSMINGER u. J.E.GIESEKING (1942), C.A.BOWER (1949), L.A.PINCK, R.S.DYAL u. F.E.ALLISON (1954), A.D.McLAREN, G.H.PETERSON u. I.BARSHAD (1958) und S.MATTSON

(1932)). Aus den zitierten Arbeiten geht hervor, daß Aminosäuren, Peptide und Proteine, Nukleotide, Nukleinsäuren und Nukleoproteide an Tonmineralen sorbiert werden können. Die Kopplung erfolgt durch heteropolare Bindung, also durch Reaktion zwischen den sauren Reaktionsstellen des Tones und den basischen Gruppen der organischen Verbindungen. Zum Teil erfolgt auch eine Bindung durch van der Waal'sche Kräfte. Die Sorption hängt stark vom isoelektrischen Punkt der organischen Verbindungen ab. Proteine und Nukleinkörper werden bei pH-Werten oberhalb ihres isoelektrischen Punktes nur in geringen Mengen angelagert; unterhalb des isoelektrischen Punktes steigt die Anlagerung infolge einer Zunahme der basischen Eigenschaften (W. FLAIG, H. KURON u. R. KAUL (1955)) stark an. Durch die Kopplung an Ton werden die organischen Verbindungen gegenüber mikrobieller Zersetzung stabilisiert und können sich deshalb anhäufen.

Warum erfolgt aber die Durchwaschung und Kopplung in der Reihenfolge $C_{org} < N_{org} < P_{org}$? Der Kohlenstoff der Streu- und Wurzelmassen wird - soweit er nicht veratmet wird - gemeinsam mit einem großen Teil des Stickstoffs in den Huminstoffen unlöslich festgelegt. Etwas Stickstoff und ein großer Teil des Phosphors gelangt dagegen in Form wasserlöslicher Verbindungen in den Unterboden.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die Durchwaschung und stabilisierende Kopplung an Tonmineralen zu einer Anhäufung phosphor- und stickstoffreicher organischer Verbindungen im Unterboden führt. Die Einzelheiten dieses Vorganges bedürfen aber noch der näheren Untersuchung. So ist vor allem unklar, warum organische P-Verbindungen besonders in den g- und (B)-Horizonten angereichert sind. Es ist zwar innerhalb des Profils der Tongehalt in diesen Horizonten meist am größten, andererseits ist aber der pH-Wert vielfach höher als in den darüber liegenden A₁-Horizonten. Es wäre auch aufschlußreich zu wissen, ob die Wände-

gung organischer P-Verbindungen im Boden zu einer teilweisen Auftrennung von Phytin- und Nukleinphosphor führt. Phytinphosphor könnte an anderer Stelle innerhalb des Profiles zurückgehalten werden als Nukleinphosphor.

9.3. Akkumulation von P_{org} im Boden

9.3.1. Die Größe der P_{org} -Vorräte und die Bedingungen ihrer Akkumulation

Die Gesamtmengen an organisch gebundenem Phosphor bis zu 1 m Profiltiefe sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Die P_{org} -Mengen liegen zwischen 590 und 2 950 kg/ha. Im Mittel aller Profile sind 1 330 kg P im Boden organisch gebunden.

Wir haben uns in der vorausgehenden Diskussion bemüht, diesen Zahlen Inhalt zu geben und den Blick auf einige Vorgänge zu lenken, die ihre Größe bestimmen. Menge und Verteilung von organisch gebundenem Phosphor im Boden hängen ja von zahlreichen Variablen ab. Die wichtigsten dieser Variablen sind: P_{org} -Anlieferung durch den Streufall, mikrobielle Zersetzung und Synthese organischer P-Verbindungen, Durchwaschung organischer P-Verbindungen, Art, Menge und Verteilung der Tonminerale im Boden, H-Sättigungsgrad dieser Tonminerale, Konzentration an phytinfällenden Kationen in der Bodenlösung, Wühltätigkeit der Bodentiere und Tiefe des Wurzelnetzes.

9.3.2. Zusammenhang zwischen P_{org} -Vorräten im Boden einerseits und P_{ges} -, $extr.P_{anorg}$ - und $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorräten andererseits

Unter den Variablen, die die Akkumulierung organischer P-Verbindungen im Boden bestimmen, wurde auch die P_{org} -Anlieferung in der Streu angeführt. Diese Variable ist selbst nicht unabhängig. Der P-Gehalt der Nadelmasse hängt letztlich vom P-Vorrat des Bodens und der Nachlieferung aus die-

sem Vorrat ab. Die akkumulierte P_{org} -Menge muß also im einfachsten Fall mit dem P_{ges} -Vorrat des Bodens korreliert sein.

Figur 76 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Durch den Korrelationskoeffizienten $r = + 0.78 \pm 0.06$ ist der Zusammenhang gesichert; der Zufallshöchstwert von r bei $p = 1\%$ und 15 Stichproben ist $r_{max} = 0.66$. Das Profil Traunstein wurde bei dieser und den nächsten beiden Korrelationen nicht berücksichtigt. Man möchte erwarten, daß der Zusammenhang enger wird, wenn wir anstelle der P_{ges} -die extr. P_{anorg} -oder noch besser $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorräte in kg/ha als unabhängige Variable x einsetzen. Mit $r = + 0.71 \pm 0.13$ ($x = \text{extr. } P_{anorg}$) und $r = + 0.64 \pm 0.15$ ($x = P_{Al+Fe+Ca}$) sind jedoch die entsprechenden Korrelationen nicht enger. Die Differenz der 3 Korrelationskoeffizienten liegt bei einem Freiheitsgrad von $n = 13$ noch völlig im Zufallsbereich. Dieses Ergebnis überrascht. Die in Abschnitt 6.7.1. versuchte Interpretation der $P_{Al+Fe+Ca}$ -

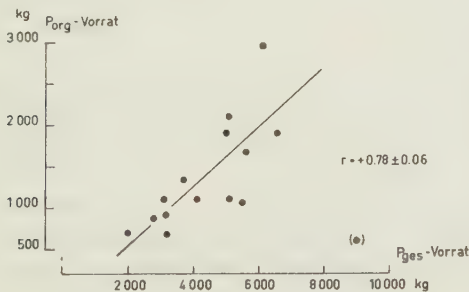


Fig.76: Zusammenhang zwischen den P_{org} - und P_{ges} -Vorräten im Boden (kg i.d.Feinerde/ha u.1 m)

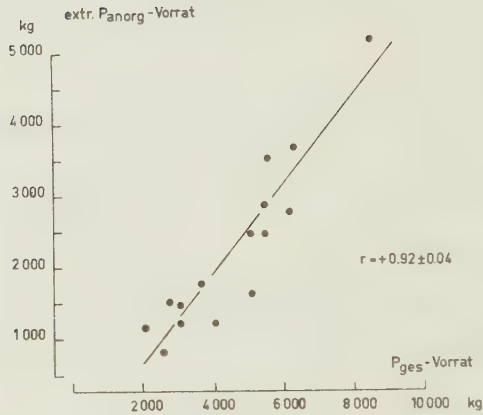


Fig.77: Zusammenhang zwischen den extr. P_{anorg} - und P_{ges} -Vorräten im Boden (kg i.d.Feinerde/ha u. 1 m)

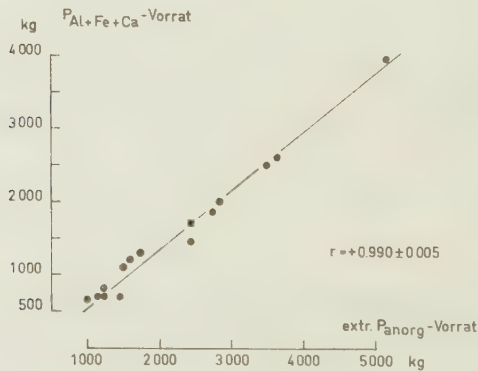


Fig.78: Zusammenhang zwischen den $P_{Al+Fe+Ca}$ - und extr. P_{anorg} -Vorräten im Boden (kg i.d.Feinerde/ha u. 1 m)

Werte als bestimmende Größe der P-Nachlieferung scheint damit widerlegt zu sein. Dieser Schluß wäre jedoch vor-
eilig. Es besteht nämlich eine enge Beziehung zwischen
den P_{ges} - und $extr.P_{anorg}$ -Mengen im Boden, was in Figur
77 zum Ausdruck kommt. Der Zusammenhang ist durch den
Korrelationskoeffizienten $r = + 0.92 \pm 0.04$ selbst bei
 $p = 0.1 \%$ sehr gut gesichert. Ein ebenso enger Zusammen-
hang besteht auch zwischen den $extr.P_{anorg}$ -und $P_{Al+Fe+Ca}$ -
Vorräten im Boden. Diese in Figur 78 dargestellte Beziehung
ist durch den Korrelationskoeffizienten $r = + 0.990 \pm$
 0.005 als hochsignifikant ausgewiesen.

Demnach muß die akkumulierte P_{org} -Menge zwangsläufig auch
mit dem P_{ges} -Vorrat korreliert sein, obwohl nur ein Teil
des P_{ges} -Vorrats zur P-Nachlieferung des Bodens nennens-
wert beiträgt.

9.4. Akkumulation von N_{ges} , N_{org} und NH_4 fix im Boden

Um mögliche Beziehungen, Parallelen ebenso wie Unterschiede
zwischen der Akkumulation von organisch gebundenem Stick-
stoff und Phosphor im Boden aufzuzeigen, sollen im folgen-
den die Stickstoffvorräte der untersuchten 15 Böden näher
diskutiert werden.

9.4.1. Die N_{ges} -Akkumulation, das Ergebnis eines Gleich- gewichtes zwischen N-Einnahmen und N-Verlusten des Bodens

Die Akkumulation von N_{ges} im Boden ist ebenso wie die Akku-
mulation von C_{org} und P_{org} das Ergebnis eines dynamischen
Gleichgewichtes zwischen hauptsächlich biologischen Vor-
gängen. Nebeneinander laufen Prozesse, die zu einem N-Ge-
winn und solche, die zu einem N-Verlust führen.

Da die Gesteine praktisch stickstofffrei sind, gelangt
Stickstoff nur aus dem riesigen Vorrat der Atmosphäre in
den Boden. Die Niederschläge bringen Stickstoff in Form

von NH_4^- und NO_3^- Ionen. NO_3^- -Ionen entstehen während Gewittern unter dem Einfluß elektrischer Entladungen. Der NH_3 -N-Gehalt der Niederschläge entstammt dem N-Gehalt der Kohle und gelangt durch ihre Verbrennung in die Atmosphäre. Der NH_3 -N-Gehalt der Niederschläge hängt also stark von Industrialisierung und Bevölkerungsdichte ab. Im Durchschnitt gelangen auf diesem Weg etwa 5 - 10 kg N/ha jährlich auf den Boden (A.EMANUELSON, E.ERIKSSON u. H.ÉGNER (1954) und S.GERICKE u. B.KURMIES (1957)).

Von entscheidender Bedeutung ist die Bindung von elementarem Luftstickstoff durch freilebende und symbiotische Stickstoffbinder. Über die Stickstoffbindungen in unseren Waldböden ist bisher allerdings noch wenig bekannt. E.HENRY (1902) führte vor 50 Jahren Freilandbrutversuche mit verschiedenem Streumaterial durch. Er stellte dabei einen durchschnittlichen N-Gewinn von 10 kg je ha und Jahr fest. H.SÜCHTING (1950) fand im Laborbrutversuch mit Streumaterial eine durchschnittliche Stickstoffzunahme von umgerechnet 5 kg/ha u. Jahr im Freiland. Doch besagen diese Einzelwerte verhältnismäßig wenig. Die Stickstoffbindung muß zumindest vorübergehend größer sein als diese Literaturangaben vermuten lassen, da sonst die N-Einnahmen geringer sein müßten, als die uns heute bekannten durchschnittlichen N-Verluste.

Wieviel von den Stickstoffmengen, die durch die Niederschläge und die Tätigkeit von Mikroorganismen in den Boden gelangen, tatsächlich angehäuft wird, hängt nämlich von der Intensität der Vorgänge ab, die zu einem N-Verlust führen. Bei Denitrifikation von NO_3^- -Ionen geht Stickstoff gasförmig verloren. NH_4^- und NO_3^- -Ionen können auch durch das Sickerwasser aus dem Boden ausgewaschen werden. Nach H.SÜCHTING (1953) kann man damit rechnen, daß allein durch Auswaschung durchschnittlich 2 - 4 kg N je ha und Jahr verloren gehen. Auch die forstliche Nutzung der Bestände führt zu einem Stickstoffverlust. In Fichtenbeständen I. Ertragsklasse

kann nach E.EHWALD (1957) der jährliche N-Entzug durch die Nutzung des gesamten Derbholzes und Reisholzes sowie 2/3 des Wurzelholzes bis zu 28 kg N/ha betragen.

Eine Stabilisierung und Anhäufung von Stickstoffverbindungen bedeutet dagegen die Assimilation von NH_3 durch Mikroorganismen, die Überführung von Stickstoff in organische Bindung bei der Huminstoffbildung, die Sorption organischer N-Verbindungen an Tonmineralen und die Fixierung von NH_4 -Ionen zwischen den Schichtpaketen bestimmter silikatischer Tonminerale.

Die akkumulierte N_{ges} -Menge des Bodens schließt also organisch und anorganisch gebundenen Stickstoff ein. Der anorganisch gebundene Anteil interessiert in unserem Zusammenhang nur soweit, als er fixiert und damit tatsächlich akkumuliert ist. Unter fixiertem Ammonium seien NH_4 -Ionen verstanden, die durch die herkömmliche Extraktion mit n KCl-Lösung nicht ausgetauscht werden können. Die Menge an austauschbaren NH_4 -Ionen ist gering und Schwankungen unterworfen.

9.4.2. Größe der akkumulierten N_{ges} -, N_{org} - und NH_4 fix-N-Vorräte im Boden

In Tabelle 27 sind die N_{ges} -, N_{org} - und NH_4 fix-N-Vorräte in den einzelnen Böden in kgN/ha angegeben. Die akkumulierten N_{ges} -Mengen liegen zwischen 5 710 und 15 770 kg/ha. Der durchschnittliche N_{ges} -Vorrat aller 15 Böden ist 11 050 kg/ha. Organisch gebunden sind 5 200 - 13 900 kg /ha, bei einem mittleren N_{org} -Vorrat von 9 800 kg/ha. 1 251 kg N/ha sind im Durchschnitt als NH_4 -Ionen fixiert, wobei die Grenzwerte bei 500 und 1 880 kg NH_4 -N/ha liegen.

conz. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Dies steht völlig im Einklang mit den Ausführungen unter 3.4.4. Zur rechten Beurteilung des Ergebnisses sei erwähnt, daß beim Kjeldahlaufschluß Selenreaktionsgemisch als Katalysator diente.

9.4.4. Das fixierte Ammonium im Boden

Mit der Ammoniumfixierung, der Verteilung des fixierten Ammoniums im Profil und mit seiner Pflanzenverfügbarkeit haben sich in den letzten Jahren mehrere Autoren beschäftigt. Unsere Ergebnisse lassen sich deshalb gut vergleichen.

9.4.4.1. Verteilung des fixierten Ammoniums innerhalb des Bodenprofils

Daß ein Teil des Bodennickstoffs als fixiertes Ammonium vorliegt, zeigten vor allem G.STANFORD u. W.H.PIERRE (1946), F.J.STEVENSON, A.P.S.DHARIMAL u. H.B.CHOUDRI (1958), F.E. ALLISON, J.H.DOLTSCH u. E.M.ROLLER (1951), J.J.HATWAY u. A.D.SCOTT (1956) sowie R.RODRIGUES (1954).

Wie die in den Tabellen 29 - 31 zusammengestellten Ergebnisse aufweisen, beträgt in den von uns untersuchten Böden der Anteil des fixierten Ammoniums mit 500 - 1 900 kg $\text{NH}_4\text{-N/ha}$ rund 11 % vom N_{ges} . Die einzelnen Horizonte unterscheiden sich dabei in den meisten Profilen in den $\text{NH}_4\text{ fix-N}$ -Konzentrationen (Spalte 5) und in den $\text{NH}_4\text{ fix-N}$ -Mengen im 1 cm- Horizontausschnitt (Spalte 7) nur wenig voneinander. Der Anteil des fixierten Ammoniums am Gesamtstickstoff (Spalte 6) nimmt deshalb mit der Tiefe zu und kann im Unterboden bis zu 45 % betragen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen anderer Autoren. R.RODRIGUES zeigte, daß der Anteil des $\text{NH}_4\text{ fix-N}$ am N_{ges} in den von ihm untersuchten tropischen Böden zwischen 14 % und 78 % liegt, wobei der $\text{NH}_4\text{ fix-N}$ -Anteil ebenfalls mit der Profiltiefe zunimmt. Auch F.J.STEVENSON u.a. fanden eine ähnliche prozentuale Zunahme des fixierten Ammoniums.

Tab. 22: Verteilung der C_{org} , N_{ges} -Verhältnisse (Spalte 1), der $C:N$ -, $C:P$ - und $N:P$ -Verhältnisse der organischen Substanz (Spalten 2, 3 und 4), der $ppm NH_4 \text{ fix-N}$ (Spalte 5), der prozentualen Anteile des $..H_4 \text{ fix-N}$ am N_{ges} (Spalte 6), der $kg NH_4 \text{ fix-N/ha}$ im 1 cm-Horizontausschnitt (Spalte 7) und in den Gesamthorizonten (Spalte 8) in den Böden der Profilgruppe 1

	1	2	3	4	5	6	7	8
Betzgau								
A ₀	26.2	26.2	641	31.7				
A ₁	15.4	15.8	242	15.3	128	2.7	12	175
g ₁	13.1	14.6	93	6.4	103	10.5	14	290
g ₂ /g	10.3	13.4	73	5.4	158	23.2	19	780
g ₂ /g	0.6	1.0	-	-	136	33.2	17	430
Dießen								
A ₀	19.4	19.4	499	25.7				
A ₁	10.9	11.3	132	11.6	140	3.3	12	145
g ₁	9.0	10.5	59	5.6	113	13.6	14	220
g ₂ /g	6.0	7.3	28	3.8	124	18.5	18	790
g ₂ /g	6.3	11.0	73	6.6	128	42.7	17	515
Kaufbeuren I								
A ₀	21.7	21.7	594	27.4				
A ₁	21.7	23.1	330	14.3	157	7.1	29	295
g ₁	5.7	6.6	41	6.1	98	14.0	13	390
g ₂ /g	5.7	6.6	22	3.4	85	13.5	11	505
g ₂ /g	2.9	4.1	28	6.8	149	30.4	19	280
Schongau								
A ₀	22.9	22.9	632	27.6				
A ₁	13.5	16.1	138	8.6	133	3.9	15	180
g ₁	12.1	14.0	47	3.4	113	13.5	13	200
g ₂ /g	11.1	18.6	29	1.5	176	40.0	23	660
g ₂ /g	7.2	9.8	36	3.7	143	26.5	18	835

Tab. 301

Verteilung der $\text{Corg-N}_{\text{ges}}$ -Verhältnisse (Spalte 1), der C:N- , C:P- und N:P- Verhältnisse der organischen Substanz (Spalten 2, 3 und 4), der $\text{ppm NH}_4 \text{ fix-N}$ (Spalte 5), der prozentualen Anteile des $\text{NH}_4 \text{ fix-N}$ am N_{ges} (Spalte 6), der $\text{kg NH}_4 \text{ fix-N/ha}$ im 1 cm-Horizontausschnitt (Spalte 7) und in den Gesamthorizonten (Spalte 8) in den Böden der Profilgruppe 2

	1	2	3	4	5	6	7	8
Grödenbach								
A	21.0	21.0	589	28.1	140	5.2	8	15
Ag+1	20.4	21.6	593	27.5	119	4.3	8	40
B	17.3	18.1	228	12.6	74	8.9	6	383
(B)	7.6	8.3	86	10.4	123	16.4	10	298
D	3.6	4.3	17	4.0				
Landsberg II								
A	21.5	21.5	680	31.6	90	9.4	10	165
Ag+1	14.3	15.7	84	5.3	91	14.9	13	675
(B)	5.9	6.9	30	4.4	23	30.0	23	630
(B)/C	7.1	10.1	106	2.3	98	15.1	11	
D	5.8	6.9		15.3				
Sachsenried II								
A	23.6	23.6	899	38.1	117	5.9	10	145
Ag+1	14.0	14.8	104	7.9	101	14.4	12	465
(B)	6.4	7.5	42	5.7	130	18.3	12	545
D	4.4	5.3	48	8.9				
Starnberg								
A	21.3	21.3	587	27.5	88	5.8	10	185
Ag+1	15.4	16.3	71	4.4	100	4.4	14	40
B	16.5	17.3	80	4.6	95	17.9	14	780
(B)	5.7	6.9	28	4.0	114	20.0	18	400
(B)/C	4.3	5.4	60	11.1				
Kaufbeuren II								
A	15.9	16.6	228	13.8	175	3.9	18	350
B	5.7	7.2	86	11.9	241	20.8	29	155
C	4.6	6.7	93	13.9	85	30.4	9	370

Teil
 Versauerung des Org. Ges
 organischen Substanz (Spalten 2,3 und 4), der ppm NH_4^+ fix-N (Spalte 5), der prozentualen Anteile des NH_4^+ fix-N am N_{ges} (Spalte 6), der kg NH_4^+ fix-N/ha im 1 cm-Horizontausschnitt (Spalte 7) und in den Gesamthorizonten (Spalte 8) in den Böden der Profilgruppe 3

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kaufbeuren III	21.3 14.8 (B) 1 (B) 2 C	21.3 15.4 8.9 4.9 10.2	475 771 96 75 174	22.3 49.9 10.7 14.3 16.9	196 93 122 88	4.2 10.1 18.2 21.5	24 11 13 10	260 350 635 50
Landsberg I	A ₀ 15.2 (B) 1 (B) 2 C	20.7 15.9 14.4 11.3 9.5	771 369 86 47 60	37.2 23.2 6.0 4.1 6.3	99 153 166 71	4.1 19.8 24.4 27.3	10 13 14 3	105 245 470 110
Sachsenried I	A (B) 1 (B) 2 C	14.0 8.6 7.9 15.9	149 148 59 109	10.3 16.1 6.5 3.8	158 106 158 99	3.8 6.3 13.8 45.0	15 11 21 10	125 115 525 560
Traunstein	A (B) 1 (B) 2 C	19.5 9.9 6.3 14.1	435 132 81 155	22.4 11.9 11.1 8.2	96 100 55	10.9 12.6 25.0	8 10 3	300 495 60
Masserburg	A (B) 1 (B) 2 C	19.7 13.8 8.1 8.0	631 76 29 22	32.1 5.0 3.0 1.5	55 78 45	9.5 16.6 45.0	4 7 2	155 280 60
Wolfartschausen	A ₀ (B) 1 (B) 2 C	18.5 7.4 13.4 10.0 8.7	406 121 81 39 52	22.0 16.1 5.4 3.3 4.3	82 73 112 43	1.6 10.0 14.7 26.9	7 6 11 2	75 60 330 90

Nach Meinung von F.J.STEVENSON (1957b) erklärt ein hoher $\text{NH}_4 \text{ fix}$ -N-Gehalt, verbunden mit einem geringen Gehalt an organischen Stoffen, die Verengung des $\text{C}_{\text{org}}:\text{N}_{\text{ges}}$ -Verhältnisses mit zunehmender Profiltiefe. In den von uns untersuchten Böden wird zwar das $\text{C}_{\text{org}}:\text{N}_{\text{ges}}$ -Verhältnis (Spalte 1) ebenfalls mit zunehmender Profiltiefe enger, doch kann das nur teilweise durch eine Zunahme des $\text{NH}_4 \text{ fix}$ -N-Anteils am N_{ges} im Unterboden bedingt sein. Es zeigen nämlich auch die $\text{C}_{\text{org}}:\text{N}_{\text{org}}$ -Verhältnisse (Spalte 2) noch eine, wenn auch nicht mehr ganz so ausgeprägte, Verengung im Unterboden. Es trägt also in diesen Böden auch die Einwaschung besonders stickstoffreicher organischer Verbindungen und ihre stabilisierende Kopplung an Tonminerale zur Verengung des $\text{C}_{\text{org}}:\text{N}_{\text{ges}}$ -Verhältnisses bei.

9.4.4.2. Zusammenhang zwischen fixierten NH_4 -N- und N_{ges} -Mengen im Boden

Zwischen den N_{ges} -Mengen und den $\text{NH}_4 \text{ fix}$ -N-Mengen der untersuchten 15 Böden besteht eine enge und sichere Beziehung, wie Figur 79 zeigt. Denkbar wäre ein unmittelbarer kausaler Zusammenhang zwischen beiden Größen. Es ist aber auch eine korrelative Verknüpfung beider Variablen mit einer gemeinsamen dritten Variablen möglich.

Sind N_{ges} und $\text{NH}_4 \text{ fix}$ -N-Vorrat unmittelbar miteinander verknüpft, dann muß die Ammoniumfixierung über die Ammoniumanlieferung mit der N_{ges} -Menge zusammenhängen. Der geradlinige Zusammenhang müßte dann bedeuten, daß die Ammoniumfixierung durch die N_{ges} -Menge begrenzt und die Ammoniumfixierungskapazität des Bodens nicht ausgelastet ist. In diesem Fall würde die Ausnutzung von Stickstoffdüngern, in denen Stickstoff als NH_3 -N enthalten ist, gering sein.

Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die N_{ges} - und $\text{NH}_4 \text{ fix}$ -N-Vorräte von der Menge und Art des Tones im Boden abhängen. Zu sichern wäre diese Deutung aber nur, wenn die N_{ges} - und

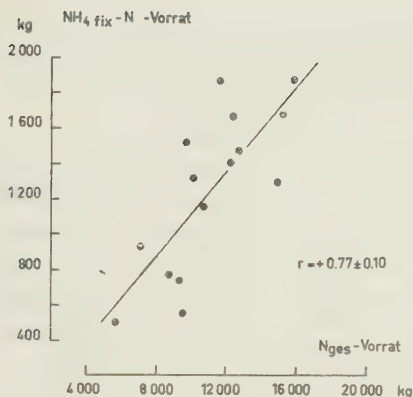


Fig.79: Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und $\text{NH}_4 \text{ fix-N}$ -Vorräten im Boden (kg i.d. Feinerde/ha u. 1 m)

$\text{NH}_4 \text{ fix-N}$ -Vorräte mit der Menge und Art des Tones in den verschiedenen Böden korreliert sind.

9.4.4.3. Biologische Ausnutzbarkeit der fixierten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Vorräte

Wie schon eingangs erwähnt, bedeutet die Fixierung von Ammonium eine Stabilisierung. Das fixierte Ammonium ist vermutlich für die Stickstoffernährung der Pflanze nur wenig von Bedeutung. C.A.BOWER (1950b) hat gezeigt, daß im Neubauertest von Gerste nach 17 Tagen nur 10 % des fixierten, hingegen 75 % des austauschbaren Ammoniums aufgenommen wurden. Auch den nitrifizierenden Bakterien ist diese Stickstoffquelle nur schlecht zugänglich. Im Experiment von C.A.BOWER wurden nur 13 - 28 % des fixierten, hingegen 78 - 87 % des austauschbaren Ammoniums nitrifiziert. Auch F.E.ALLISON, J.H.DOETSCH u. E.M. ROLLER (1951) fanden eine ähnlich geringe Ausnutzung des fixierten Ammoniums durch Bakterien.

9.4.5. Zusammenhang zwischen den N_{ges} -Vorräten im Boden
einerseits und den P_{ges} -, extr. P_{anorg} - und
 $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorräten andererseits

Da die Leistung der stickstoffbindenden Mikroorganismen u.a. von ihrer P-Versorgung abhängt, und die Stabilisierung der organischen N-Verbindungen vor allem durch Tiere bewerkstelligt wird, die ja P-Konzentrate darstellen, ist eine Beziehung zwischen den N_{ges} -Vorräten und den P_{ges} -Vorräten denkbar. Wir haben unsere Werte daraufhin überprüft. Aus Figur 80 läßt sich zwar ein gewisser Zusammenhang erkennen, doch ist er durch den Korrelationskoeffizienten $r = +0.20 \pm 0.25$ nicht abzusichern. Bei 15 Stichproben und einer Sicherungsgrenze von $p = 5\%$ beträgt der Zufallshöchstwert des Korrelationskoeffizienten

$r_{\text{max}} = 0.511$. Die Korrelationskoeffizienten für die Zusammenhänge zwischen den N_{ges} -Vorräten einerseits und den extr. P_{anorg} - sowie $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorräten andererseits sind $r = +0.12 \pm 0.25$ und $r = +0.06 \pm 0.26$. Die Differenzen der

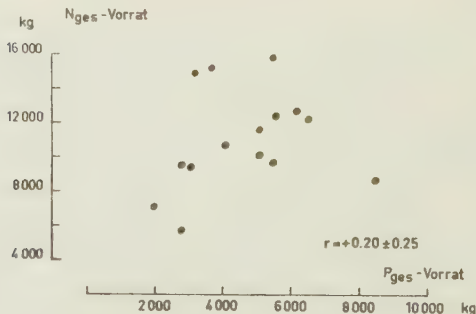


Fig.80: Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und P_{ges} -Vorräten im Boden (kg i.d. Feinerde/ha u. 1 m)

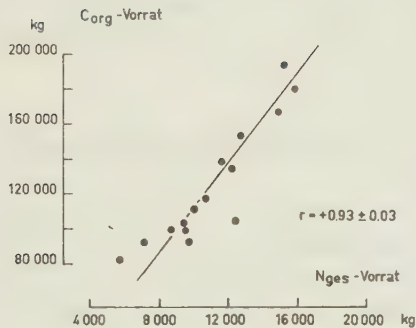


Fig.81: Zusammenhang zwischen den N_{ges}- und C_{org}-Vorräten im Boden (kg i.d. Feinerde/ha u. 1 m)

Korrelationskoeffizienten liegen im Zufallsbereich. Warum der Zusammenhang der N_{ges}-Vorräte mit den extr.P_{anorg}- und den P_{Al+Fe+Ca}-Vorräten nicht enger ist, wurde schon in Abschnitt 9.3.2. erläutert.

Eine enge Korrelation zwischen den N_{ges}-Vorräten im Boden einerseits und den P_{ges}- oder P_{Al+Fe+Ca}- sowie extr.P_{anorg}-Vorräten andererseits ist auch gar nicht zu erwarten, denn der P_{ges}-Vorrat eines Bodens ist stets nur eine von mehreren Variablen, welche die N-Anhäufung bestimmen. Wie Figur 81 zeigt, ist auch der C_{org}-Vorrat eng mit der N_{ges}-Menge in einem Boden korreliert. Um diesen korrelativen Zusammenhang auszuschalten haben wir den partiellen Korrelationskoeffizienten $r_{xy.z}$ ermittelt. Hierbei gilt: $x = N_{ges}$ -Vorrat, $y = P_{ges}$ -Vorrat, $z = C_{org}$ -Vorrat. Mit $r_{xy.z} = +0.34$ ist - auch nach Ausschalten der Variablen z - der Zusammenhang zwischen N_{ges}- und P_{ges}-Vorräten im Boden noch nicht zu sichern. Bei einer Sicherungsgrenze von $p = 5\%$ wären mindestens 35 Stichproben notwendig gewesen, um den ge-

rundenen Zusammenhang abzusichern. Wie schon unter 3.2.2. ausgeführt, läßt sich durch die Korrelationsrechnung die Hypothese eines Zusammenhanges zwischen zwei Variablen nur bestätigen, aber nicht widerlegen.

9.5. Zusammenhänge zwischen den C_{org} -, N_{ges} - und P_{org} -Vorräten im Boden

Der enge Zusammenhang zwischen den C_{org} - und N_{ges} -Vorräten in den untersuchten 15 Böden (Fig.81), der durch den Korrelationskoeffizienten $r = + 0.93 \pm 0.03$ als hochsignifikant ausgewiesen ist, überrascht nicht. Die korrelative Beziehung zwischen diesen beiden Größen ist dadurch bedingt, daß der größte Teil des Kohlenstoffs und Stickstoffs gemeinsam in relativ stickstoffreichen Huminstoffen im Boden enthalten ist. Mit einer Anhäufung von Kohlenstoff ist also die N-Akkumulierung zwangsläufig verknüpft. Je höher die organische Stoffproduktion, je größer der Tongehalt, je gleichmäßiger die Durchfeuchtung des Bodens - um nur einige Variable zu nennen - desto größer wird auch die Anhäufung von organisch gebundenem Kohlenstoff u n d Stickstoff im Boden sein.

Zwischen der Akkumulierung von organisch gebundenem Kohlenstoff und organisch gebundenem Phosphor (Fig.82) ist jedoch ein korrelativer Zusammenhang nicht zu sichern, ebensowenig zwischen den N_{ges} - und P_{org} -Vorräten im Boden (Fig.83). Dieses Ergebnis ist verständlich. Ein unmittelbarer Kausalzusammenhang ist ebenso unwahrscheinlich wie zwischen den N_{ges} - und C_{org} -Mengen im Boden. Auch das Fehlen eines indirekten Zusammenhanges überrascht nicht. Die Anhäufung von organisch gebundenem Stickstoff und organisch gebundenem Phosphor wird zwar in gleicher Weise durch Art und Menge der Tonminerale bestimmt, die P_{org} -Anhäufung indessen hängt noch von einer weiteren Variablen ab. P_{org} wird ja nicht nur durch Sorption von Nukleinverbindungen, sondern auch durch Ausfällung von Al- und Fe-, sowie Ca- und Mg-Phytaten vor Auswaschung und mikrobieller Zersetzung geschützt. Da aber die

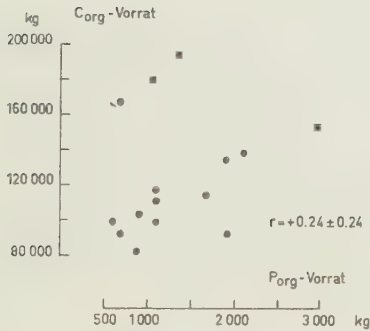


Fig.82: Zusammenhang zwischen den C_{org} - und P_{org} -Vorräten im Boden (kg i.d.Feinerde/ha u. 1 m)

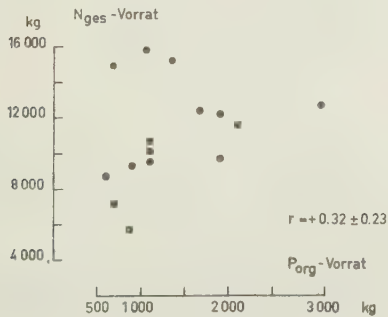


Fig.83: Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und P_{org} -Vorräten im Boden (kg i.d.Feinerde/ha u. 1 m)

Aktivität dieser phytinfällenden Kationen nicht zwangsläufig mit der Zusammensetzung und Menge der Tonfraktion gekoppelt ist, läßt sich das Fehlen eines sicheren korrelativen Zusammenhanges zwischen den P_{org} -Vorräten und den C_{org} - sowie N_{ges} -Vorräten verstehen.

Mit dieser Begründung steht nicht im Widerspruch die Existenz eines korrelativen Zusammenhanges zwischen den N_{ges} - und P_{org} -Konzentrationen in den A-Horizonten von Rohhumusstandorten und in den A_0 -Horizonten von Standorten mit Moderformen und moderartigem Mull (Fig.84). In diesen Horizonten findet ja keine nennenswerte Akkumulation statt. Nur 28.1 % des gesamten C_{org} -Vorrates, 15.8% des N_{ges} -Vorrates und nur 5.8 % des P_{org} -Vorrates sind dort im Durch-

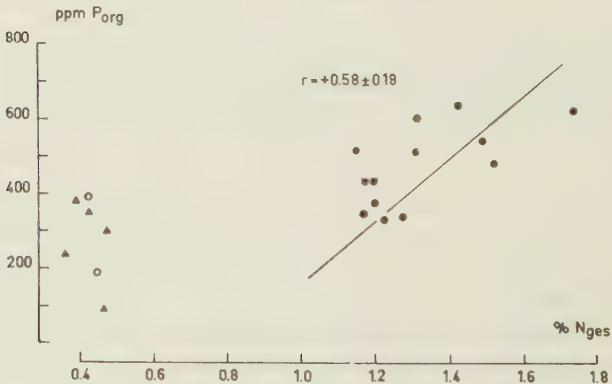


Fig.84: Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und P_{org} - Konzentrationen in den A-Horizonten von Rohhumusstandorten und in den A_0 -Horizonten von Standorten mit Moderformen und moderartigem Mull (●)

○ = A-Horizonte von Mullstandorten

▲ = A_1 -Horizonte von Standorten mit moderartigem Mull

schnitt zu finden. Der korrelative Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und P_{org} -Konzentrationen der Streu kann also den Zusammenhang zwischen den Gesamtvorräten im Profil kaum beeinflussen.

In der Auflage liegt im wesentlichen nur das mehr oder weniger stark umgewandelte Rohmaterial für die Erzeugung von Huminstoffen, deren Akkumulierung ja vor allem im Mineralboden stattfindet. Die Variablen, die den Zusammenhang zwischen den P_{org} - und N_{ges} -Konzentrationen in der Auflage bestimmen, sind die Zusammensetzung der frisch gefallen Streu und ihre Veränderung durch Auswaschung. Im mehrjährigen Durchschnitt ist eine phosphorreiche Streu gleichzeitig auch stickstoffreich und die Auswaschung als Stoffeigenschaft ist nicht vom Standort abhängig. Der korrelative Zusammenhang zwischen den N_{ges} - und P_{org} -Konzentrationen überrascht deshalb nicht.

O.STREBEL (1960) hat ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den P- und N-Gehalten der Auflage bei 44 bayerischen Moder- und Rohhumusstandorten gefunden. Auf Kiefernstandorten machte J.WEHRMANN (1959) eine ähnliche Feststellung. L.M.THOMPSON, C.A.BLACK u. J.A.ZOELLNER (1954), R.H.JACKMAN (1955) sowie C.J.SCHOLLENBERGER (1920) kamen bei ihren Untersuchungen zu dem gleichen Ergebnis.

9.6. Zur Mineralisierung von C_{org} , N_{org} und P_{org}

Aus Tabelle 26 ging bereits hervor, daß sich nur ein Teil des Gesamtvorrates an C_{org} , N_{org} und P_{org} im A-Horizont befindet. Die in Tabelle 32 zusammengestellten Werte sollen diese Tatsache besonders hervorheben. Die in den A-Horizonten von Rohhumus- und Moderstandorten enthaltenen C_{org} -, N_{org} - und P_{org} -Mengen sind in Spalte 2 in Prozent derjenigen Gesamtmengen angegeben, die im Profil bis zu 1 m Tiefe enthalten sind. Im Durchschnitt enthält die Auflage

Tab.32: Die in den A-Horizonten von Rohhumus- und Moderstandorten enthaltenen C_{org} -, N_{org} - und P_{org} -Mengen und ihre prozentualen Anteile an den im Boden bis zu 1 m Tiefe enthaltenen Gesamtvorräten

(Die Werte der ersten Zeile in Spalte 1 beziehen sich jeweils auf die Auflage, die Werte in der zweiten Zeile auf den Mineralboden)

	1			2		
	C_{org} t/ha	N_{org} kg/ha	P_{org} kg/ha	C_{org} %	N_{org} %	P_{org} %
Kaufbeuren III	32.2 135.1	1 514 12 068	68 610	19.3	11.1	10.0
Traunstein	47.9 51.0	2 464 5 443	110 479	48.5	31.2	18.7
Landsberg II	24.6 67.9	1 143 7 031	36 1 883	26.6	14.0	1.9
Wasserburg	44.6 37.0	2 268 2 946	70 805	54.6	43.5	8.0
Wolfratshausen	30.9 67.9	1 670 7 299	76 1 013	31.3	18.6	7.0
Sachsenried II	48.4 68.4	2 050 7 532	54 1 056	41.5	21.4	4.9
Starnberg	36.1 98.3	1 691 9 140	61 1 841	26.9	15.6	3.2
Grönenbach	41.3 62.3	1 969 6 658	70 840	39.9	22.8	7.7
Durchschnittswert	38.2 73.5	1 846 7 265	68 1 066	36.1	22.3	7.7

nur 36.1 % des C_{org} -Vorrates, 22.3 % des N_{org} -Vorrates und 7.7 % des P_{org} -Vorrates. Aus der Auflage oder ihrer F-Lage entnehmen wir die Proben für die Brutversuche, in denen die N- oder P-Mineralisierung bestimmt werden soll.

Zweifellos ist die Mineralisierung der in der Auflage enthaltenen N_{org} -Vorräte für die Stickstoffernährung der Vegetation von entscheidender Bedeutung. Es bleibt aber doch die Frage offen, welchen Beitrag die 60 - 80 % des N_{ges} -Vorrates zur Waldernährung leisten, die im Mineralboden akkumuliert sind. Sicher ist die prozentuale Ausnutzung dieser Vorräte gering, sonst wären sie ja kaum akkumuliert worden. Untersuchungen von H.ZÖTTL (1960a) zeigen, daß schon innerhalb des A-Horizontes eines Rohhumusstandortes die N_{min} -Anhäufung im Brutversuch von der L-Lage bis zum A_1 -Horizont stark zurückgeht. Auch G.KRAUSS u. H.PRESCHER (1932) ebenso P.DUCHAUFOR (1953) kamen zu ähnlichem Ergebnis. Die N_{org} -Vorräte der tieferen Mineralbodenhorizonte weisen sicher eine noch schlechtere mikrobielle Angreifbarkeit auf. Aus der von H.ZÖTTL (1960b) nachgewiesenen engen Beziehung zwischen der N_{min} -Anhäufung im Brutversuch und der Wuchsleistung folgt aber noch nicht zwangsläufig, daß die N_{org} -Vorräte zur Stickstoffernährung des Waldes überhaupt keinen Beitrag zu leisten vermögen. Es ist durchaus möglich, daß die Korrelation zwischen N_{min} -Anhäufung und Wuchsleistung noch enger würde, wenn man den N_{min} -Beitrag der organischen Stickstoffverbindungen des Unterbodens erfassen könnte. Die auf dem Bodenraum bezogene Mineralisationsleistung ist im Unterboden nicht im gleichen Maße geringer als die Mineralisationsrate, ausgedrückt in Prozent der Gesamtmenge N. Im Durchschnitt aller Standorte sind 1 850 kg N_{org} /ha in der Auflage, 7 260 kg N_{org} /ha im Mineralboden enthalten. Rechnen wir nach H.ZÖTTL (1960b) mit einer durchschnittlichen jährlichen Mineralisationsrate der Auflage von 5 % des N_{ges} -Vorrates, dann errechnet sich für unsere Standorte eine mittlere jährliche N-Nettomineralisierung von rund 90 kg N_{min} /ha. Den gleichen Beitrag zur N-Ernährung des Waldes kann der Unterboden bereits bei einer

Mineralisationsquote von nur 1.3 % leisten. Wir dürfen allerdings nicht vergessen, daß die N-Nettomengen der Mineralisation im Unterboden nicht in gleichem Maße ausgenutzt werden wie in der Auflage. Die Fichte durchwurzelt den Unterboden nämlich weit weniger intensiv als die Auflage.

Die durchschnittlichen P_{org} -Mengen unserer Standorte sind 68 kg P/ha in der Auflage, 1 070 kg P/ha im Mineralboden. Wenn die Mineralisationsquote der P_{org} -Vorräte des Unterbodens nur 1/15 der P-Mineralisationsquote des A_o -Horizonts beträgt, stünde der Vegetation doch die gleiche P_{min} -Menge aus beiden Bodenlagen zur Verfügung. Der Ansicht, daß die Mikroorganismen die P_{org} -Verbindungen des Unterbodens wenigstens teilweise zersetzen können, steht grundsätzlich nichts entgegen. Die Arbeiten von C.A.BOWER (1949), M.V.BARTHOLOMEW u. C.A.J.GORING (1948) sowie C.A.J.GORING u. M.V.BARTHOLOMEW (1949) haben nur gezeigt, daß die Zersetzung gehemmt ist, aber nicht, daß sie völlig unterbleibt.

10. Die anorganisch gebundenen P-Vorräte der Böden

Die P_{anorg} -, extr. P_{anorg} -, $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ - und P_{Ca} -Vorräte der untersuchten Profile - ausgedrückt in kg P/ha - sind in Tabelle 33 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch die P_{ges} -Mengen mitangegeben.

Der durchschnittliche P_{ges} -Vorrat beträgt 4 625 kg P/ha, die Extremwerte liegen bei 2 010 und 8 470 kg P/ha. 71 % davon sind im Durchschnitt aller Böden anorganisch gebunden, also 3 290 kg P/ha. Davon werden durchschnittlich 78 % bei der Fraktionierung des anorganischen Bodenphosphors erfaßt. 32 % des P_{anorg} sind mit dem angewandten Verfahren nicht extrahierbar. Der $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorrat schwankt zwischen 630 und 3 960 kg P/ha und liegt im Mittel bei 1 540 kg P/ha; das sind 70 % der durchschnittlichen extr. P_{anorg} -Menge. Der P_{Ca} -Vorrat bewegt sich zwischen 100 und 1 900 kg P/ha bei einer Durchschnittsmenge von 620 kg P/ha.

Eine kurze Gegenüberstellung mit dem durchschnittlichen P-Bedarf der Fichte soll diese Zahlen anschaulich machen. Wir stützen uns dabei auf das von P.J.RENNIE (1955) zusammengestellte Material. Für Fichte hat er die Zahlen von R.WEBER (1881), J.SCHRÖDER (1874) und C.COUNCLER (1886) ausgewertet. Diese Daten decken sich ungefähr mit den Ergebnissen von E.EBERMAYER (1876) und der neueren Zusammenstellung von E.EHWALD (1957). Demnach werden durch Vor- und Endnutzung eines 100-jährigen Fichtenbestandes dem Standort 14 kg P/ha mit dem Derbholz entzogen. Dem Boden entnimmt aber die Fichte im Lauf von 100 Jahren insgesamt etwa 485 kg P/ha. Der größte Teil davon, rund 300 kg P/ha wird durch die Nadelmasse, die sich durchschnittlich alle 5 Jahre erneuert, entzogen. Diese 300 kg P/ha verbleiben aber ebenso wie die rund 70 kg P/ha, die in Rinde und Reisig enthalten sind, im P-Kreislauf des Standorts. Ein Teil des gesamten P-Vorrates eines Standorts ist stets im Bestand enthalten, in einem 100-jährigen Fichtenbestand sind dies etwa

Tab.33: Die im Boden bis zu 1 m Tiefe enthaltenen Gesamt-
mengen P_{ges} , P_{anorg} , extr. P_{anorg} , $P_{Al+Fe+Ca}$ und
 P_{Ca} in kg/ha

	P_{ges}	P_{anorg}	extr. P_{anorg}	$P_{Al+Fe+Ca}$	P_{Ca}
Betzigau	3 680	2 330	1 770	1 300	270
Dießen	5 590	3 920	3 490	2 500	1 620
Grönenbach	3 150	2 240	1 210	740	100
Kaufbeu- ren I	6 160	3 210	2 760	1 860	620
Kaufbeu- ren II	5 510	4 450	2 450	1 720	1 030
Kaufbeu- ren III	3 210	2 530	1 440	680	240
Lands- berg I	2 010	1 310	1 150	680	230
Lands- berg II	5 470	3 550	2 830	1 990	390
Sachsen- ried I	5 130	4 030	1 590	1 190	950
Sachsen- ried II	4 110	3 000	1 220	700	110
Schongau	5 080	2 960	2 460	1 430	1 900
Starnberg	6 340	4 440	3 630	2 580	330
Traunstein	8 470	7 880	5 170	3 960	820
Wasserburg	2 830	1 960	1 480	1 100	300
Wolfrats- hausen	2 640	1 550	980	630	350
Durch- schnitts- wert	4 625	3 290	2 240	1 540	620

60 kg P/ha. Wenn wir unterstellen, daß der gesamte $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorrat eines Bodens der Fichte zugänglich ist, dann wird durch die Derbholzentnahme der $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorrat von 600 - 4 000 kg P/ha in 4 300 - 28 000 Jahren erschöpft sein. Wird hingegen mit dem Derbholz auch das Reisholz und $\frac{2}{3}$ des Wurzelholzes genutzt, dann wird durch einen Fichtenbestand I. Ertragsklasse der gleiche Vorrat schon in 350 - 2 350 Jahren verbraucht sein (vergl. E. EWALD (1957)).

Diese Zahlen sind selbstverständlich nur Näherungswerte. Aber sie sind doch geeignet, die Relation zwischen P-Vorrat und P-Bedarf sowie P-Entzug durch Fichte aufscheinen zu lassen. Dabei sei erwähnt, daß es sich hier um reiche Böden handelt.

11. Ergebnisse der Nadelanalysen

Auf unseren Probestandorten haben wir 1957 und 1958 die N- und P-Konzentrationen der halbjährigen Nadeln ermittelt (vergl. Abschnitt 3.1.2.). Die Ergebnisse sind, bezogen auf die Nadelrockensubstanz (65°C), in Tabelle 34 zusammengestellt.

11.1. N- und P-Ernährung der Fichten auf den Versuchsstandorten

Die Phosphorkonzentrationen in den Fichtennadeln liegen im 2-jährigen Mittel zwischen 0.122 und 0.184 % P. Die von O.STREBEL (1960) für 69 bayerische Fichtenstandorte ermittelten Extremwerte der P-Konzentrationen 0.085 % P minimal und 0.241 % P maximal sind damit nicht erreicht. Erst unter 0.115 % P kommt P-Mangel als Ursache einer schlechten Wachstumsleistung in Frage (vergl. O.STREBEL). Nach Untersuchungen von C.O.TAMM (1956), W.WITTICH (1958) und O.STREBEL (1960) ist mit extremem P-Mangel erst bei Konzentrationen um 0.08 % P zu rechnen. Auf unseren Probestandorten ist demnach der P-Ernährungszustand der Fichten als gut zu bezeichnen.

Die 2-jährigen Durchschnittswerte der N-Konzentrationen liegen zwischen 1.25 und 1.43 % N. Der von O.STREBEL ermittelte Streubereich der N-Konzentrationen liegt zwischen 0.98 und 1.72 % N. Den Untersuchungen O.STREBELS zufolge, die sich mit den Ergebnissen C.O.TAMMS decken, muß man bei N-Konzentrationen von 0.8 bis 1.0 % N mit extremem bei 1.1 - 1.3 % N mit mäßigem N-Mangel rechnen. Mäßiger N-Mangel ist also bei einigen unserer Standorte nicht ausgeschlossen.

In Figur 85 ist die P-Konzentration der Nadelrockensubstanz gegen den $\text{P}_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorrat aufgetragen, der in der Feinerde eines Hektar bis zu 1 m Profiltiefe enthalten ist. Für die Masse der Werte im Bereich von 0.12 - 0.15 % P in den Nadeln, läßt sich ein Zusammenhang nicht sichern. Es scheint jedoch

Tab.34: Ergebnisse der Nadelanalyse

	N			P	
	% N 1957 1958	Variabilitätskoeffizient d.Standorts- streuung		% P 1957 1958	Variabilitätskoeffizient d.Standorts- streuung
Betzgau	1.46 1.24	6.9	11.4	0.137 0.135	8.0 1.0
Dießen	1.59 1.26	5.8	16.1	0.153 0.111	11.3 22.4
Grönenbach	1.51 1.28	6.1	11.7	0.165 0.120	12.8 22.2
Kaufbeuren I	1.42 1.31	4.8	5.7	0.147 0.134	27.2 1.5
Kaufbeuren II	1.44 1.14	6.2	16.2	0.139 0.133	13.4 3.1
Kaufbeuren III	1.42 <u>1.35</u>	13.0	3.2	0.132 0.125	5.8 3.8
Landsberg I	1.57 1.29	9.8	13.9	0.153 0.104	10.1 27.0
Landsberg II	1.40 1.34	4.5	3.3	0.158 <u>0.101</u>	8.1 31.2
Sachsenried I	1.54 1.33	20.5	10.4	0.144 <u>0.101</u>	8.9 24.9
Sachsenried II	<u>1.35</u> 1.24	8.7	6.0	0.149 0.140	10.0 4.4
Schongau	1.37 <u>1.13</u>	12.0	13.4	<u>0.118</u> 0.125	6.9 4.0
Starnberg	1.52 1.31	8.1	10.7	0.172 0.120	9.4 25.1
Traunstein	1.44 1.26	9.5	9.4	<u>0.194</u> <u>0.175</u>	13.2 7.3
Wasserburg	1.53 1.32	6.4	10.2	0.146 0.142	15.4 1.9
Wolfratshausen	1.53 1.23	9.9	15.3	0.164 0.109	14.2 28.5
Mittelwert	1.47 1.27	8.8	10.5	0.151 0.125	11.6 13.9

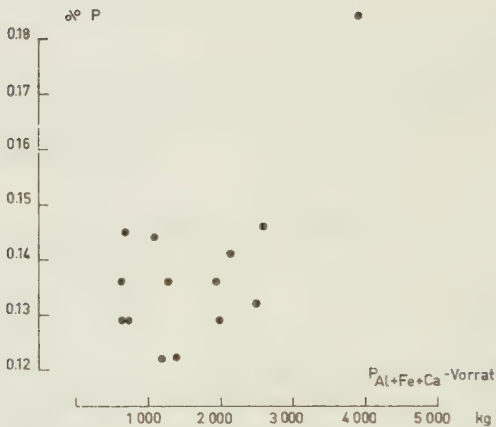


Fig. 85: Zusammenhang zwischen den P-Konzentrationen in der Nadel Trockensubstanz und den $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorräten (kg i.d. Feinerde/ha u. 1 m)

nicht ausgeschlossen (Traunstein!), daß sich bei einer größeren Streuung der Analysenwerte über 0.15 % P hinaus eine gesicherte Korrelation ergeben würde.

11.2. Standortsstreuung und jährliche Streuung der N- und P-Konzentrationen in den Fichtennadeln

Die Standortsstreuung der N-Konzentrationen ergab sich im arithmetischen Mittel aller Standorte zu $\bar{v} = \pm 8.8 \%$, die der P-Konzentration zu $\bar{v} = \pm 11.6 \%$. Die Schwankung der Analysenwerte von Jahr zu Jahr liegt mit $\bar{v} = \pm 18.5 \%$ bei N und mit $\bar{v} = 13.9 \%$ bei P nur wenig über den Mittelwerten der Standortsstreuung.

Auffallend ist, daß im Durchschnitt aller Standorte die N- und P-Konzentrationen in den Nadeln 1958 tiefer liegen als 1957. O. STREBEL (1960), dessen Nadelanalysen sich ebenfalls über die Jahre 1957 und 1958 erstrecken, kam zu dem

gleichen Ergebnis. Wir können diesen Befund mit O.STREBEL durch die ungewöhnlich reiche Fichtenmast des Jahres 1958 erklären. Die P- und N-Entzüge durch eine Fichtenmast sind vermutlich halb so groß wie der jährliche Bedarf.

12. Zusammenfassung

1. Bei der P_{anorg} -Fraktionierung nach S.C.CHANG u. M.L. JACKSON ließen sich die störenden Nebenreaktionen, die das Analysenergebnis verfälschen, durch sukzessive Extraktion wirksam vermindern.
Ein durch die Eisenabscheidung im Citrat/Dithionit-Extrakt bedingter Fehler konnte beseitigt werden.
2. Das P_{anorg} -Profil der untersuchten 15 Bodentesserae ist eng mit ihrem pH-Profil korreliert. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration nimmt im Ablauf der Bodenbildung der P_{Ca} -Anteil linear ab, während der fr. $P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteil angenähert in Form einer e-Funktion zunimmt.
3. Im Ablauf der Bodenbildung kommt es zu einer Anreicherung des eingeschl. $P_{\text{Al+Fe}}$ -Anteils. Der Eingriff der Pflanze in das Calcium-/Sesquioxidphosphatgleichgewicht im Boden und die Umwandlung $P_{\text{Ca}} \rightarrow$ eingeschl. $P_{\text{Al+Fe}}$ dürfen als mögliche Ursachen hierfür gelten.
4. Aus der Umrechnung der unmittelbaren Analysenergebnisse, die in Gewichtsprozent der Feinerde ausgedrückt sind, auf Elementmengen im Bodenraum ergibt sich, dass der organisch gebundene Phosphor weit mehr als Stickstoff und Kohlenstoff im Unterboden akkumuliert ist. Der A-Horizont enthält 60% des C_{org} -, 47% des N_{org} -, aber nur 26% vom P_{org} -Vorrat.
5. Obwohl nur ein Teil des P_{ges} -Vorrates - nämlich der $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorrat - zur P-Nachlieferung beiträgt, ist der P_{org} -Vorrat im Profil mit dem P_{ges} -Vorrat korreliert. Da der $P_{\text{Al+Fe+Ca}}$ -Vorrat aber seinerseits mit dem P_{ges} -Vorrat eng zusammenhängt, ist dieses Ergebnis verständlich.
6. Während die C-Akkumulierung im Boden eng mit der N-Akkumulierung verbunden ist, ergeben sich zwischen der Anhäufung von P_{org} einerseits und C_{org} sowie N_{ges} ande-

rerseits keine gesicherten Beziehungen. Während die Akkumulierung von C_{org} und N_{ges} im wesentlichen nur durch gemeinsame Variable bestimmt wird, hängt die P_{org} -Anhäufung noch von zusätzlichen Variablen ab. Das Fehlen eines mittelbaren Zusammenhanges ist deshalb verständlich.

7. Mit 4 600 kg P/ha ist der durchschnittliche P_{ges} -Vorrat der untersuchten 15 Böden relativ hoch. Davon sind im Mittel 72 % anorganisch gebunden und 48 % bei der P_{anorg} -Fraktionierung erfaßbar. Der $P_{Al+Fe+Ca}$ -Vorrat beträgt 33 % des P_{ges} -Vorrates. Dem großen P-Vorrat entsprechend reicht die P-Ernährung der Fichten auf den untersuchten Standorten zu guten und sehr guten Wuchsleistungen aus.

Das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten hat die vorliegenden Untersuchungen finanziell unterstützt. Zahlreiche Forstämter der Oberforstdirektionen München und Augsburg förderten die Geländearbeit. Diesen Dienststellen sei auch an dieser Stelle gedankt.

13. Literaturverzeichnis

- ALLISON, F., a. ROLLER, E.M., A comparison of leaching and distillation procedure for determining fixed ammonium in soils.
Soil Sci. 80, 349 (1955)
- , DOETSCH, J.H., a. ROLLER, E.M., Ammonium fixation and availability in Harpster clay loam.
Soil Sci. 72, 187 (1951)
- BARSHAD, I., Cation exchange in soils: I. Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity.
Soil Sci. 72, 361 (1951)
- Soil development.
In: Chemistry of the Soil, ed. by E. Bear
New York, 1955
- BARTHOLOMEW, W.V., a. GORING, C.A.J., Microbial products and soil organic matter: I. Some characteristics of the organic phosphorus of microorganisms.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 13, 238 (1948)
- BAUWIN, G.R., a. TYNER, E.H., The distribution of non-extractable phosphorus in some Gray-Brown Podzolic, Brunizem, and Planosol soil profiles.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 245 (1957a)
- The nature of reductant soluble phosphorus in soils and soil concretions.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 251 (1957b)
- BERENBLUM, I., a. CHAIN, E., Studies on the colorimetric determination of phosphate.
Biochem. J. 32, 286 (1938a)
- An improved method for the colorimetric determination of phosphate.
Biochem. J. 32, 295 (1938b)
- BJERRUM, N., Investigations on solubility of calcium phosphates. Selected Papers, Copenhagen, 1949
- BLANCKENISTER, H., Mathematischer und physikalischer Grundriß für Forstwirte
Radebeul, 1957
- BLESSE, F., Vergleichende Untersuchungen über einige Methoden zur Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors im Boden
Diss. Bonn, 1955

- BOWER, C.A., Studies on the forms and availability of soil organic phosphorus.
Iowa Agr. Exp. Sta. Res. Bul. 362, 1949
- Fixation of ammonium in difficultly exchangeable form under moist conditions by some soils of semiarid regions.
Soil Sci. 70, 375 (1950a)
- Availability of ammonium fixed in difficultly exchangeable form by soils of semiarid regions.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15, 119 (1950b)
- BRAY, R.H., a. KURTZ, L.T., Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils.
Soil Sci. 59, 38 (1945)
- BREMNER, J.M., a. SHAW, K., Studies on the estimation and decomposition of amino sugars in soils.
J. Agr. Sci. 44, 152 (1954)
- BÜCHI, J., ALTHER, R., u. SOLIVA M., Die photometrische Ammoniakbestimmung mit Neßlers Reagens.
Pharm. Act. Helv. 28, 237 (1953)
- CHANG, S.C., a. JACKSON, M.L., Solubility product of iron phosphate
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 265 (1957a)
- Fractionation of soil phosphorus.
Soil Sci. 84, 133 (1957b)
- COLE, C.V., a. JACKSON, M.L., Solubility equilibrium constant of di-hydroxy aluminium dihydrogen phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15, 84 (1951)
- CONWAY, E.J., Microdiffusion Analysis and Volumetric Error. London, 1950
- DEAN, L.A., An attempted fractionation of the soil phosphorus.
J. Agr. Sci. 28, 234 (1938)
- DHARIWAL, A.P.S., a. STEVENSON, F.J., Determination of fixed ammonium in soils.
Soil Sci. 86, 343 (1958)
- DIEST, A. van, a. BLACK, C.A., Determination of organic phosphorus in soils: III. Comparison of methods.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22, 286 (1958)

- DIEST, A. van, a. BLACK, C.A., Soil organic phosphorus and plant growth: II. Organic phosphorus mineralized during incubation.
Soil Sci. 87, 145 (1959)
- DÖRING, H., Untersuchungen über die Ausnutzbarkeit der an Kolloiden sorbierten Phosphorsäure durch die Pflanzen. Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 73, 235 (1956)
- DUCHAUFOR, P., Humus activ et humus inerte.
Ann. Ecole Nat. Eaux et Forêts et Stat. Rech. et Expér. 13, 403 (1953)
- EBERMAYER, E., Die gesamte Lehre von der Waldstreu.
Berlin 1876
- EHWALD, E., Über den Nährstoffkreislauf des Waldes.
Sitzungsber. D. Akad. Landwirtschaftswiss. 6, a (1957)
- EID, E.T., BLACK, C.A., a. KEMPTHORNE, O., Importance of soil organic and inorganic phosphorus to plant growth at low and high soil temperatures.
Soil Sci. 71, 361 (1951)
- EMANUELSON, A., ERIKSSON, E., a. EGNER, H., Composition of atmospheric precipitation in Sweden.
Tellus 6, 261 (1954)
- ENSMINGER, L.E., Factors affecting the interaction between organic matter and montmorillonite.
Soil Sci. 54, 191 (1942)
- , a. GIESEKING, J.E., Resistance of clay-adsorbed proteins to proteolytic hydrolysis.
Soil Sci. 53, 205 (1942)
- FARR, T.D., Phosphorus, properties of the element and some of its compounds.
TVA Chem. Eng. Rept't. 8, Alabama, 1950
- FIFE, C.V., An evaluation of NH_4F as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: 1. Preliminary studies on non-soil systems.
Soil Sci. 87, 13 (1959a)
- An evaluation of NH_4F as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: 2. Preliminary studies in soils
Soil Sci. 87, 83 (1959b)

FLAIG, W., KURON, H., u. KAUL, R., Über die Sorption von Nukleinstoffen an Tonkolloiden.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 71, 141 (1955)

GERICKS, S., u. KURMIES, B., Die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 59, 235 (1952)

-- Pflanzennährstoffe in den atmosphärischen Niederschlägen.
Phosphorsäure 17, 279 (1957)

CHANI, M.O., Fractionation of soil phosphorus: I. Method of extraction.
Indian Jour. Agr. Sci. 13, 29 (1943)

GORING, C.A.J., a. BARTHOLOMEW, W.V., Microbial products and soil organic matter: II. The effect of caly on the decomposition and separation of the phosphorus compounds in microorganisms.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 14, 152 (1949)

-- Adsorption of mononucleotides, nucleic acids, and nucleoproteins by clays.
Soil Sci. 74, 149 (1952)

GREENWALD, I., The solubility of calcium phosphate: I. The effect of pH and the amount of solid phase.
Journ. Biol. Chem. 143, 703 (1942)

HANWAY, J.J., a. SCOTT, A.D., Ammonium fixation and release in certain Iowa soils.
Soil Sci. 82, 379 (1956)

-- , SCOTT, A.D., a. STANFORD, G., Replaceability of ammonium fixed in clay minerals as influenced by ammonium or potassium in the extracting solution.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 29 (1957)

HENRY, E., Fixation de l'azote atmosphérique par les feuilles mortes en forêt.
Ann. Sci. agron. franc. étrang. 8, 1902

HOLT, L.E., LA MER, V.K., a. CHOWN, H.B., Study of calcification: I. The solubility product of secondary and tertiary calcium phosphate under various conditions.
Jour. Biol. Chem. 64, 567 (1925)

JACKMAN, R.H., Organic phosphorus in New Zealand soils under pasture.
Soil Sci. 79, 293 (1955)

- JACKSON, M.L., Soil Chemical Analysis.
Englewood Cliffs, N.J., 1958
- JAHN-DEESBACH, W., Untersuchungen über den Bindungs-
zustand der Phosphorsäure in einigen europäischen
Schwererdeböden.
Z.Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 74, 97 (1956)
- JENNY, H., Role of the plant factor in the pedogenic
functions.
Ecology 39, 5 (1958)
- KAILA, A., Viljelysmaan orgaanisesta fosforista. (On the
organic phosphorus in cultivated soils.)
Valt. Maatkoet. Julk. 129, 1948
- Studies on the colorimetric determination of phospho-
rus in soil extracts.
Acta agr. fenn. 83, 25 (1955)
- , a. VIRTANEN, O., Determination of organic phospho-
rus in samples of peat soils.
Maataloustieteellinen Aikakauskirja 27, 104 (1955)
- KITTRICK, J.A., a. JACKSON, M.L., Application of solubili-
ty product principles to the variscite kaolinite
system.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 455 (1955)
- KLEMENT, R., Handbuch der Analytischen Chemie. Band V
Elemente der fünften Hauptgruppe (Phosphor).
Heidelberg, 1953
- KNOCH, K., Klima-Atlas von Bayern.
Deutscher Wetterdienst in der US-Zone, Bad Kissinge-
gen, 1952
- KRAUSS, G., u. PRESCHER, H., Vergleichende Untersuchun-
gen der Kohlendioxydproduktion in Humusproben als
Maß der Abbautätigkeit.
Unveröff. Dipl.arbeit, Tharandt, 1932
- LAMB, A.B., a. JACQUES, A.C., The slow hydrolysis of
ferric chloride in dilute solution: II. The change
in hydrogen concentration.
Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 1215 (1938)
- LATIMER, W.M., a. HILDEBRAND, J.H., Reference Book of
Inorganic Chemistry
New York, 1950
- LUNT, H.A., Effect of weathering upon composition of
hardwood leaves.
J. Forestry 31, 943 (1933)

- MARSHALL, C.E., The importance of the lattice structure of the clays for the study of the soils.
Journ. Soc. Chem. Ind. 54, 1 (1935)
- MATTSON, S., The laws of soil colloidal behaviour: VII. Proteins and proteinated complexes.
Soil Sci. 33, 41 (1932)
- , EIRKSSON, E., VAHTRAS, K., a. WILLIAMS, E.G., Phosphate relationships of soil and plant: I. Membrane equilibria and phosphate uptake.
Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 16, 457 (1949)
- , WILLIAMS, E.G., ERIKSSON, E., a. VAHTRAS, K., Phosphate relationships of soil and plant. II. Soilsoil solution equilibria and phosphate solubility. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 17, 64 (1950)
- McCORNELL, D., The substitution of SiO_4 and SO_4 groups for PO_4 groups in the apatite structure; celestite, the end-member.
Amer. Mineral 22, 977 (1937)
- McCLAREN, A.D., PETERSON, G.H., a. BARSHAD, J., The adsorption and reactions of enzymes and proteins on clay minerals. IV. Kaolinite and montmorillonite.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22, 239 (1958)
- MEHLICH, A., Determination of cation- and anionexchange properties of soils.
Soil Sci. 66, 429 (1948)
- MEHTA, N.C., LEGG, J.O., GORING, C.A.J., a. BLACK, C.A., Determination of organic phosphorus in soils: I. Extraction method.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, 443 (1954)
- MICHAEL, G., DÖRING, H., u. BLUME, B., Über den Bindungszustand der Phosphorsäure in Thüringer Muschelkalk- und Buntsandsteinverwitterungsböden.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 61, 118 (1953)
- MUIR, J.W., The determination of total phosphorus in soil. Analyst 77, 313 (1952)
- PEARSON, R.W., NORMAN, A.G., a. CHUNG HO, The mineralization of the organic phosphorus of various compounds in soil.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 6, 168 (1941)
- PEDERSEN, N.E.J., On phytin phosphorus in the soil.
Plant a. Soil 4, 252 (1953)

- PERKINS, A.T., a. KING, H.H., Phosphate fixation of soil minerals: III. Particle size.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 9, 61 (1945)
- PINCK, L.A., DYAL, R.S., a. ALLISON, F.E., Protein- and montmorillonite complexes, their preparation and the effects of soil microorganisms on their decomposition.
Soil Sci. 78, 109 (1954)
- RAMANN, E., Die Zusammensetzung, das Volumengewicht luft-trockener Kiefernstreu und der Mineralstoffgehalt einzelner Streubestandteile.
Z. Forst- u. Jagdwes. 20, 98 (1888)
- RATHJE, W., Zur Kenntnis der Phosphate: VI. Das Phosphat-Gleichgewicht im Boden.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkd. 28, 129 (1942)
- RENNIE, P.J., The uptake of nutrients by mature forest growth.
Plant a. Soil 7, (1955)
- RIEHM, H., u. ULRICH, B., Quantitative kolorimetrische Bestimmung der organischen Substanz im Boden.
Landw. Forschg. 6, 173 (1954)
- RODRIGUES, R., Fixed ammonia in tropical soils.
Journ. Soil Sci. 5, 264 (1954)
- SCHARRER, K., u. SEIBEL, W., Vergleichende Überprüfung verschiedener Methoden zur Nitratbestimmung in Futterpflanzen.
Z. Tierernähr. Futtermittelk. 11, 145 (1956)
- SCHOLLENBERGER, C.J., Organic phosphorus content of Ohio soils.
Soils Sci. 10, 127 (1920)
- SEEL, F., Grundlagen der Analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen.
Weinheim/Bergstr., 1955
- STANFORD, G., a. PIERRE, W.H., Relation of potassium fixation to ammonium fixation.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 11, 155 (1946)
- STEVENSON, F.J., Investigations of aminopolysaccharides in soils: 2. Distribution of hexosamines in some soil profiles.
Soil Sci. 84, 99 (1957a)

- STEVENSON, F.J., Distribution of the forms of nitrogen in some soil profiles
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 283 (1957b)
- , DHARIWAL, A.P.S. a. CHOURDRI, M.B., Further evidence for naturally occurring fixed ammonium in soils. Soil Sci. 85, 42 (1958)
- STREBEL, O., Mineralstoffernährung und Wuchsleistung von Fichtenbeständen in Bayern.
Forstw. Cbl. 79, 17 (1960)
- SÜCHTING, H., Über die Stickstoffdynamik der Waldböden und die Stickstoffernährung des Waldbestandes.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 48, 1 (1950)
- Untersuchungen über den Nährstoffgehalt einiger Quellwässer in Waldböden.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 61, 212 (1953)
- TAMM, C.O. Studies on forest nutrition. I. Seasonal variation in the nutrient content of conifer needles. Medd. Skogsforskn. Inst. 45, Nr.5, 1955
- Studies on the forest nutrition. III. The effects of supply of plant nutrients for a forest stand on a poor site.
Medd. Skogsforskn. Inst. 46, Nr.3, 1956
- THOMPSON, L.M., a. BLACK, C.A., The effect of temperature on the mineralization of soil organic phosphorus.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12, 323 (1947)
- , a. BLACK, C.A., The mineralization of organic phosphorus, nitrogen, and carbon in Clarion and Webster soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 14, 147 (1949)
- , BLACK, C.A., a. CLARK, F.E., Accumulation and mineralization of microbial organic phosphorus in soil materials.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 13, 242 (1948)
- , Black, C.A., a. ZOELLNER, J.A., Occurrence and mineralization of organic phosphorus in soils, with particular reference to associations with nitrogen, carbon and pH.
Soil Sci. 77, 185 (1954)
- TRUOG, E., Availability of essential soil elements, a relative matter.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1, 135 (1936)

- TURNER, R.C., a. RICE, H.M., Role of the fluoride ion in release of phosphate adsorbed by aluminum and iron hydroxides.
Soil Sci. 74. 141 (1952)
- VETTERLEIN, E., Zur Methodik der Volumenuntersuchung steiniger und kiesiger Böden.
Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenkde. 68, 193 (1955)
- WEBER, E., Grundriß der biologischen Statistik.
Jena, 1956
- WEHRMANN, J., Die Stickstoffgehalte von Fichtennadeln in Abhängigkeit von der Stickstoffversorgung der Bäume.
Mitt. Bayr.Staatsforstverw. 29, 62 (1957)
- Die Mineralstoffernährung von Kiefernbeständen in Bayern.
Forstverw. Cbl. 78, 129 (1959)
- WHEETING, L.C., Shot soils of western Washington.
Soil Sci. 41, 35 (1936)
- WHITE, D.P., Variation in the nitrogen, phosphorus, and potassium contents of Pine needles with season, crown position and sample treatment.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, 326 (1954)
- WIKLANDER, L., Kinetics of phosphate exchange in soils.
Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 17, 407, (1950)
- WILLIAMS, C.H., Studies on soil phosphorus: I.A method for the partial fractionation of soil phosphorus.
J. Agr. Sci. 40, 233 (1950)
- WINTERS, E., Ferro manganiferous concretions from podzolic soils.
Soil Sci. 46, 33 (1938)
- WITTICH, W., Auswertung eines forstlichen Düngungsversuches auf einem Standort mit für weite Gebiete Deutschlands typischem Nährstoffhaushalt.
Ruhr-Stickstoff AG, Bochum, 1958
- ZELLER, E.A., Über Phosphatasen: Apparat zur Bestimmung von anorganischem Phosphat.
Chim. Act. Helv. 32, 2512 (1949)
- ZIMMERMANN, K.F., Tabellen, Formeln und Fachausdrücke zur Variationsstatistik.
Berlin, 1959

ZÖTTL, H., Methodische Untersuchungen zur Bestimmung
der Mineralstickstoffnachlieferung des Waldbodens.
Forstw. Cbl. 79, 72 (1960a)

ZÖTTL, H., Die Mineralstickstoffanlieferung in Fichten-
und Kiefernbeständen Bayerns.
Forstw. Cbl. 79, (1960b) (im Druck)

Lebenslauf

Am 8.4.1935 wurde ich, Walter Adolf Madl, in Moos im Landkreis Vilshofen geboren. Meine Eltern sind der Polizeibeamte Johann Madl und seine Ehefrau Berta, geb. Messert.

In Osterhofen/Ndb. begann ich im September 1941 den Volksschulbesuch, zwei Monate später wechselte ich dann an die Volkshauptschule in Saarlouis/Lothringen über, wo ich bis zum Sommer 1944 blieb. Die Volksschule in Osterhofen besuchte ich wieder bis zu meinem Übertritt an das Humanistische Gymnasium in Passau am 1.12.1945. Am 19.8.1946 kam ich in das Klosterinternat Metten, an dessen Humanistischem Gymnasium ich 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1953 immatrikulierte ich mich an der Universität München. Nach einer naturwissenschaftlichen Grundausbildung begann ich im Sommersemester 1957 unter Leitung von Prof.Dr.W.Laatsch am Institut für Bodenkunde und Standortlehre der Forstlichen Forschungsanstalt mit meiner Doktorarbeit.

